



35.C14920

PATENT APPLICATION

Handwritten: #4/Priority Paper 5.2.01 C.Wills

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
MAKIKO ENDO, ET AL.) Examiner: Unassigned
Appln. No.: 09/708,569) Group Art Unit: 2853
Filed: November 9, 2000)
For: IMAGE FORMING PROCESS, INK) March 21, 2001
SET, IMAGE BY INK-JET)
RECORDING, RECORDED)
ARTICLE, SURFACE-TREATED)
ARTICLE AND SURFACE)
TREATING PROCESS)

Box Missing Parts
The Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:


Applicants hereby claim priority under the
International Convention and all rights to which they are
entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese
Priority Application:

No. 11-323241 filed November 12, 1999.

A certified copy of the priority document is
enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our below-listed address.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants
Registration No. 30,938

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Makiko ENDO, et al.
S.N. 09/708,569
Filed: 11/09/00
GAU: 2853

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年11月12日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第323241号

出願人

Applicant (s):

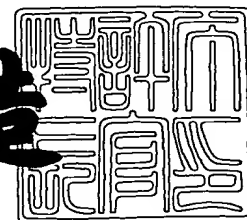
キヤノン株式会社



2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3100043

【書類名】 特許願

【整理番号】 4105002

【提出日】 平成11年11月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00
B41J 02/01
B41J 02/04
B41M 05/00

【発明の名称】 インクジェット画像形成方法、インクジェット記録画像
及びインクセット

【請求項の数】 40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 市川 真紀子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 矢野 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 加藤 真夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 富岡 洋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】 近藤 祐司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 倉林 豊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 小野 光洋

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法、インクセット、記録画像、記録物、表面処理された物品および表面処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で反応させる工程を含む画像形成方法であって、
液体中の該色材と液体中の該微粒子とが液体中で反応する工程と、
該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材を表面に吸着した該微粒子同士が凝集を引き起こす工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む画像形成方法であって、

該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材を表面に吸着した該微粒子同士が凝集を引き起こす工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む画像形成方法であって、

被記録媒体構成物表面近傍の微粒子が被記録媒体の構成物表面に物理的又は化学的に吸着する工程と、

該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材を表面に吸着した該微粒子同士が凝集を引き起こす工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 4】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む

液体組成物とを、被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む画像形成方法であって、

該インクと液体組成物の界面において、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材を表面に吸着した該微粒子同士が凝集を引き起こす工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 5】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む画像形成方法であって、

該色材が液体組成物中に拡散して、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材を表面に吸着した該微粒子同士が凝集を引き起こす工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 6】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む画像形成方法であって、

該インクと液体組成物の界面において、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材が液体組成物中に拡散して、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材を表面に吸着した該微粒子同士が凝集を引き起こす工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む画像形成方法であって、

被記録媒体構成物表面近傍の微粒子が被記録媒体の構成物表面に物理的又は化学的に吸着する工程と、

該インクと液体組成物の界面において、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材が液体組成物中に拡散して、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材を表面に吸着した該微粒子同士が凝集を引き起こす工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む画像形成方法であって、

被記録媒体の構成物表面近傍の微粒子同士が被記録媒体の構成物表面で凝集する工程と、

該微粒子凝集物の表面に色材がインク中での単分子状態を保持したまま吸着する工程と、

該インクと液体組成物の界面の微粒子が色材とが接触して、該インクと液体組成物の界面で色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材が液体組成物中に拡散して、該色材がインク中での分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材が該微粒子表面に吸着したことに起因して微粒子の分散状態が不安定となり微粒子同士の凝集を引き起こす工程と、

該色材を表面に吸着または結合した微粒子が被記録媒体表面に定着する工程とを有することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 9】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有すると共に粒子間距離が減少することで凝集する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で液-液反応させる工程を含むインクジェット画像形成方法であって、

被記録媒体構成物表面近傍の微粒子同士が被記録媒体の構成物表面で凝集する工程と、

該微粒子凝集物の表面に色材がインク中での分子状態を保持したまま吸着または結合する工程と、

該インクと液体組成物の界面の微粒子が色材とが接触して、該インクと液体組成物の界面で色材がインク中での分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着ま

たは結合する工程と、

該色材が液体組成物中に分散して、該色材がインク中での分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着または結合する工程と、

該色材を表面に吸着した該微粒子同士が凝集を引き起こす工程と、

該色材を表面に吸着または結合した微粒子および微粒子凝集物とが被記録媒体表面に定着する工程と

を有することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 1 0】 上記色材を表面に吸着した上記微粒子同士が凝集を引き起こす上記工程が、該色材が該微粒子表面に吸着したことに起因することを特徴とする請求項 1 ～ 8 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 1】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む画像形成方法であって、

被記録媒体繊維表面近傍の微粒子が被記録媒体の繊維表面に物理的又は化学的に吸着する工程と、

該インクと液体組成物の界面において、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材が液体組成物中に拡散して、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材が該微粒子表面に吸着したことに起因して微粒子同士の凝集を引き起こす工程と、

該色材を表面に吸着した微粒子が被記録媒体表面に定着する工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 2】 上記微粒子が、被記録媒体と電気化学的に吸着して、記録媒体上に上記液-液反応を促進させる工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項 1 3】 色材を含むインク及び該インクと反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む画像の形成方法であって、

被記録媒体繊維表面近傍の微粒子が被記録媒体の繊維表面に物理的または化学的吸着する工程と、

被記録媒体上に液体組成物の液溜りが形成される工程と、
該インクと該液体組成物の液溜りとの界面において、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材が該液体組成物中に分散して、該色材がインク中での単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、

該色材が該微粒子表面に吸着したことに起因して微粒子同士の凝集を引き起こす工程と

該色材を表面に吸着した微粒子が被記録媒体表面に定着する工程と
を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 4】 上記画像形成方法において、インクジェット記録方法を用いることを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 5】 上記画像形成方法において、上記インクにアニオン性またはカチオン性のインクを用いることを特徴とする請求項 1 ～ 1 4 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 6】 上記画像形成方法において、上記色材にアニオン性またはカチオン性の色材を用いることを特徴とする請求項 1 ～ 1 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 7】 上記画像形成方法において、上記インクにアニオン性またはカチオン性のインクを用い、該微粒子に該インクと逆極性を有する微粒子を用いることを特徴とする請求項 1 ～ 1 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 8】 上記画像形成方法において、上記色材にアニオン性またはカチオン性の色材を用い、該微粒子に該インクと逆極性を有する微粒子を用いることを特徴とする請求項 1 ～ 1 7 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 9】 色材を含むインクと該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で反応させる工程と、該微粒子に対し該色材を単分子で均一に吸着させる工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2 0】 色材を含むアニオン性またはカチオン性の水性インク及び

該水性インクと反応性を有する化合物を含む水性の液体組成物とのインクセットであって、該水性インクと該液体組成物の比重が異なることを特徴とするインクセット。

【請求項 2 1】 上記インクセットにおいて、該水性インクの比重が該液体組成物の比重より小さいことを特徴とする請求項 2 2 記載のインクセット。

【請求項 2 2】 上記インクセットにおいて、該水性インクの比重が該液体組成物の比重より大きいことを特徴とする請求項 2 2 記載のインクセット。

【請求項 2 3】 色材の単分子が表面に結合している微粒子を含む着色部を有し、

該着色部のべた部で $CIE - L^* a^* b^*$ 空間における彩度が少なくとも 50 であることを特徴とするインクジェット記録画像。

【請求項 2 4】 色材が微粒子およびその凝集物の少なくとも一方の表面に単分子状態で吸着した色材吸着微粒子もしくは色材吸着微粒子凝集物を含む着色部を被記録媒体の表面に有することを特徴とする記録物。

【請求項 2 5】 記録部位の被記録媒体の構成物と微粒子および該微粒子の凝集物の少なくとも一方の表面の一部が、該構成物表面に直接接し、かつ該微粒子および該微粒子凝集体の少なくとも一方の表面に色材が単分子状態で吸着していることを特徴とする記録物。

【請求項 2 6】 色材と該色材と反応性を有する微粒子とによって形成された画像であって、

主画像形成部は、該色材を表面に吸着した該微粒子同士の凝集を物によって構成され、主画像形成部の周辺部にはインクの滲みが形成されていることを特徴とする画像。

【請求項 2 7】 色材と該色材と反応性を有する微粒子とによって形成された画像であって、

着色部のうち主画像形成部の周辺部では該微粒子よりも該色材の方が多いことを特徴とする画像。

【請求項 2 8】 上記色材と該色材と反応性を有する微粒子とによって形成された画像であって、

該色材がアニオン性もしくはカチオン性の色材を含み、該微粒子が該色材と逆極性の微粒子を含むこと

を特徴とする請求項 2 3 ～ 2 7 のいずれかに記載のインクジェット記録画像。

【請求項 2 9】 該微粒子を分散させてなる水性の液体組成物のゼータ電位の絶対値が 5 ～ 9 0 m V とするような表面電位を備えている請求項 2 8 に記載のインクジェット記録画像。

【請求項 3 0】 該微粒子の平均粒子直径が、0. 0 0 5 ～ 1 μ m の範囲である請求項 2 3 ～ 2 9 の何れかに記載のインクジェット記録画像。

【請求項 3 1】 該画像が、複数の色の画像を含む多色画像である請求項 2 3 ～ 3 0 のいずれかに記載のインクジェット記録画像。

【請求項 3 2】 該複数の色が、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、ブルーおよびブラックから選ばれる少なくとも 2 つである請求項 3 1 に記載のインクジェット記録画像。

【請求項 3 3】 被記録媒体上に着色部を含む画像を具備する記録物であって、該画像は、微粒子および微粒子の凝集体の少なくとも一方を含み、該微粒子および微粒子の凝集体の少なくとも一方は、その表面に色材を単分子状態で吸着し、また該微粒子および微粒子の凝集体の少なくとも一方は、該被記録媒体構成物の表面と該色材を介して接していることを特徴とする記録物。

【請求項 3 4】 微粒子および微粒子の凝集体の少なくとも一方の表面に色材が単分子状態で吸着した微粒子または微粒子の凝集体が、空間を一部に含みながら凝集塊を形成して被記録媒体上に存在していることを特徴とする記録物。

【請求項 3 5】 被記録媒体上に着色部を含む画像を具備した記録物であって、該着色部は、微粒子および微粒子の凝集物の少なくとも一方の表面に色材が単分子状態で吸着されている微粒子または微粒子の凝集物を主として含む第 1 の領域と、該第 1 の領域の外側の、主として色材を含む第 2 の領域とを含むことを特徴とする記録物。

【請求項 3 6】 記録材が微粒子およびその凝集物の少なくとも一方の表面に単分子状態で吸着された記録材吸着微粒子もしくは記録材吸着微粒子凝集物を含む記録部を被記録媒体の表面に有することを特徴とする記録物。

【請求項 3 7】 色材を含むインク及び該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを独立に備えているインクセットであって、

該インク及び該液体組成物は、互いに混合されたときに、該微粒子の表面に色材を、該色材がインク中で有していた分子状態を保持しつつ吸着もしくは結合し、それによって該微粒子の分散状態が不安定化し、該微粒子同士の凝集を引き起こすものであることを特徴とするインクセット。

【請求項 3 8】 色材を含むインクと該色材及び該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを独立に備えているインクセットであって、

該インク及び該液体組成物は、互いに混合されたときに、該微粒子の表面に該色材の単分子が吸着もしくは結合し、それによって該微粒子の分散状態が不安定化し、該微粒子同士の凝集を引き起こすものであることを特徴とするインクセット。

【請求項 3 9】 機能性物質が微粒子および微粒子の凝集物の少なくとも一方の表面に単分子状態で吸着された微粒子または微粒子凝集物を表面に有することを特徴とする表面処理された物品。

【請求項 4 0】 基材に機能性を付与する表面処理方法であって、機能性物質を含む第 1 の液体組成物、及び該機能性物質と反応性を有する微粒子を含む第 2 の液体組成物を互いに液体状態で接触せしめる工程；および

該機能性物質を、該微粒子および該微粒子の凝集物の少なくとも一方の表面に単分子状態で均一に吸着せしめる工程、とを有することを特徴とする表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像形成方法、記録画像及びインクセットに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、インクを飛翔させ、紙等の被記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。例えば、特公昭 6 1 - 5 9 9 1 1 号公報、特

公昭 6 1 - 5 9 9 1 2 号公報及び特公昭 6 1 - 5 9 9 1 4 号公報において開示されている、吐出エネルギー供給手段として電気変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することができる。

【 0 0 0 3 】

ところで、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクは、水を主成分とし、これにノズル内でのインクの乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤を含有しているものが一般的である。その為このようなインクを用いて被記録媒体に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、被記録媒体としての記録紙表面における填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像の発生、等の問題を生じる場合がある。一方、近年は、インクジェット記録物に対しても、銀塩写真と同レベルの高い画質を求める要求が強くなっており、インクジェット記録画像の画像濃度を高めること、色再現領域を広げること、更には、記録物の色の均一性を向上させることに対する技術的な要求が非常に高くなっている。

【 0 0 0 4 】

このような状況のもとで、インクジェット記録方法の安定化、そしてインクジェット記録方法による記録物の品質向上を図るために、これまでも種々の提案がなされてきている。被記録媒体に関する提案のうちの一つとして、被記録媒体の基紙表面に、充填材やサイズ剤を塗工する方法が提案されている。例えば、充填材として色材を吸着する多孔質微粒子を基紙に塗工し、この多孔質微粒子によってインク受容層を形成する技術が開示されている。これらの技術を用いた被記録媒体として、インクジェット用コート紙等が発売されている。

【 0 0 0 5 】

又、被記録媒体に噴射される記録液に関する技術提案のうちの一つとして、インク及び該インクと反応する処理液とを、被記録媒体上で該インクと該処理液とが反応するように、該被記録媒体に付与する方法が提案され、又、この技術を用いたインクジェットプリンタが発売されている。

【0006】

具体的には、例えば、特開昭63-60783号公報には、塩基性ポリマーを含有する液体組成物を付着させた後、アニオン染料を含有したインクによって記録する方法が開示されており、特開昭63-22681号公報には、反応性化学種を含む第1の液体組成物と該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む液体組成物を被記録媒体上で混合する記録方法が開示されており、更に、特開昭63-299971号公報には、1分子あたり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有するインクで記録する方法が開示されている。又、特開昭64-9279号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有するしたインクで記録する方法が開示されている。

【0007】

又、更に、特開昭64-63185号公報には、染料を不溶化させる液体組成物をインクの記録に先立って付与するという方法が開示されている。更に、特開平8-224955号公報には、分子量分布領域の異なるカチオン性物質を含む液体組成物をアニオン性化合物を含むインクと共に用いる方法が開示され、又、特開平8-72393号公報には、カチオン性物質と微粉碎セルロースを含む液体組成物をインクと共に用いる方法が開示されており、いずれも画像濃度が高く、印字品位、耐水性が良好で、色再現性、ブリーディングにおいても良好な画像が得られることが記載されている。又、特開昭55-150396号公報には、被記録媒体上に染料インクで記録した後に染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方法が開示され、記録画像の耐水性を付与することが提案されている。

【0008】

(1) コート紙の画像の検討

上記した被記録媒体の基紙表面に充填材やサイズ剤を塗工して得られる被記録媒体（以降コート紙）は、高品質な画像を形成することができる技術として認知されている。

一般に、高彩度の画像を得るためには、色材を凝集させずに単分子状態で被記録媒体表面に残すことが必要であることは知られている。コート紙の多孔質微粒

子には、このような機能が有る。しかしながら、与えられたインク中の色材に対して、画像濃度と画像彩度を得るためには、多量の多孔質微粒子で、基紙を覆い隠すような厚いインク受容層の形成が不可欠となり、結果として、基紙の質感が失われてしまうという問題点があった。本発明者らは、このように質感を失う程のインク受容層が必要なのは、色材が多孔質微粒子に、効率的に吸着していないことに起因すると推測した。

【0009】

一層のインク受容層を有するコート紙を想定して、以下に説明する。図9は、コート紙表面付近の断面を模式的に示したものである。同図において、901は基紙であり、903はインク受容層を示す。一般に、インク受容層903は、多孔質微粒子905とそれらを固定化する接着剤907を有する。インクが付与されると、インクは多孔質微粒子905間の空隙を毛管現象によって浸透する。インク受容層での多孔質微粒子は局所的には密度が異なるため、この毛管現象によるインクの浸透の仕方は場所によって異なる。このため、インクの浸透過程において、色材は多孔質微粒子表面に均一には接触できず、効率的には吸着されない。

【0010】

更に、接着剤907によってインクの浸透が阻害される部分も生じており、インク受容層903内にはインクが浸透できない部分が存在し、発色には寄与しない部分が発生する。即ち、従来のコート紙においては、上記のような理由により、多孔質微粒子の量に対して効率的に色材を単分子状態で吸着することができず、この結果、高品質の画像を得るためには多量の多孔質微粒子が必要となり、基紙の質感を損なうこととなっていた。

本発明者らは、以上のような知見に基づき、色材を吸着する作用を有する微粒子を用い、且つ、該微粒子に効率的に色材を吸着させるために、微粒子を液相に分散させ、色材インクと共に液体状態で用いることにより、色材と微粒子とを液一液状態で反応させることが可能となり、その結果、画像の濃度と彩度を向上させることができることを見出して、本発明に至った。

【0011】

(2) 2液系記録画像の検討

一方、前述したような、インクと該インクとの反応を行う処理液とを併用したインクジェット記録方法（以降「2液系インクジェット記録」と略す）は、被記録媒体の種類によらず極めて高い品位の画像を形成することができるため、優れた技術として既に認知されている。

しかし、本発明者らは、この技術について更なる検討を加えた結果、記録条件によっては記録物に白スジが現れる場合があることを見出した。そして、近年の、銀塩写真に匹敵するような画質が、インクジェット記録物にも求められるようになってきている現状では、この問題を解決する必要があるとの認識を持つに至った。そして、この白スジの発生の原因について、本発明者らはより一層の検討を重ねた結果、インクと該インクと反応性のある処理液との間における反応性の強さに起因するものとの結論を得るに至った。

【0012】

図10(a)～(c)は、2液系インクジェット記録時の被記録媒体上での現象を模式的に示したものである。この図面を用いて白スジの発生メカニズムを推定的に説明する。例えば、アニオン性の色材を水性媒体中に含むインク（以降「アニオンインク」と略す）と、該アニオン性物質と反応性を有するカチオン性物質を含む水性の液体組成物とを用いた場合を想定すると、先ず、液体組成物1001が被記録媒体1003表面にインクジェット法によって付与される。次いでアニオンインク1005が、被記録媒体1003上の液体組成物1001が付与された部位に付与され、該インクと該液体組成物は、被記録媒体上で液体状態で接触し、アニオン性色材とカチオン性物質との反応が始まる。この結果、インクの水性媒体及び液体組成物の水性媒体は被記録媒体内部に浸透していくものの、インク中の色材は、カチオン性物質との反応物1007として被記録媒体表面に残留する。尚、図10(c)における1009は、水性媒体の浸透先端を示すものである。

【0013】

このように、2液系インクジェット記録においては、色材が水性媒体の浸透と共に被記録媒体内部に浸透していくのを抑え、できるだけ被記録媒体表面に留め

ることで高い画像濃度と高度の耐水性を得ている。そして、これまでの２液系インクジェット記録においては、インクと液体組成物との反応性は、インク中の色材が全てカチオン性物質と反応して被記録媒体表面に残留するようにさせることができる限り強くすることが、画質のより一層の向上に繋がるとの認識を有していた。

【 0 0 1 4 】

しかし、従来の２液系インクジェット記録が、インク中の色材をより多く被記録媒体表面に残留させようとする思想に基づき、インクと液体組成物の特性を調整したことにより、画像を構成する着色部や画素の周辺の微小な滲みをも抑えてしまった結果として、白スジが生じたり、又、色材の過度の凝集の結果として、画像の彩度を低下させたりするのではないかと推察した。そして、このような知見及び技術的な考察に基づき、本発明者らは、２液系インクジェット記録において、２液の反応の程度を弱めることが、白スジの発生の抑制や画像の彩度のより一層の向上に有効に作用するのでないかとの予測に基づき、種々の実験を重ねた結果、画像の劣化を生じさせることなく、着色部や画素の周囲に微小な滲みを生じさせることができ、しかも、画像の彩度をより一層向上させることができるらことを見出した。

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】

以上に記載したような、本発明者らによる従来技術の詳細な検討から、本発明者らは、次のような目的を設定するに至った。

(１) 従来よりも、与えられたインクや色材を効率よく、濃度の向上と彩度の向上に貢献せしめることが重要である。従って、本発明の目的は、被記録媒体の質感を損なうことなく、高濃度で、しかも高彩度を有するインクジェット記録画像を提供することにある。

(２) 本発明の目的は、白スジの発生を低減し、より高濃度で、より高品質なインクジェット画像を提供することにある。

【 0 0 1 6 】

又、上述した発明の背景技術の検討によって、本発明にかかる画像形成方法は

、インクジェット分野に限定されるものでなく、色材としても顔料や染料以外の吸収特性や発光特性を有する粒子や所望の機能性を有する粒子でもよく、また紙などの被記録媒体も壁紙やコンクリート壁、さらには予め処理された凹凸を有する表面を持つ基材であれば、本発明にかかる画像形成方法、さらには本発明の表面を処理方法を適用することができ、この点もまた本発明のより上位の目的となる。

又、本発明の他の目的は、白スジの発生を低減し、高濃度で彩度の高いインクジェット画像を形成し得るインクジェット画像形成方法を提供することにある。

更に、本発明の他の目的は、白スジの発生を低減し、彩度の高い、極めて高品質なインクジェット画像を形成することができるインクセットを提供することにある。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、上記目的を達成することのできるインクジェット画像形成方法の一実施態様は、アニオン性又はカチオン性の色材を含むインクと、該色材と逆極性の微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させる工程を含むインクジェット画像形成方法であって、被記録媒体繊維表面近傍の微粒子が、被記録媒体の繊維表面に物理的に吸着或いは化学的に結合する工程と、上記インクと液体組成物との界面において、色材がインク中での分子状態を保持したまま上記微粒子表面に吸着又は結合する工程と、上記色材が、液体組成物中に分散して、該色材がインク中での分子状態を保持したまま上記微粒子表面に吸着又は結合する工程と、上記色材が、上記微粒子表面に吸着したことに起因して、微粒子の分散状態が不安定となり、微粒子同士の凝集を引き起こす工程と、上記色材を表面に吸着又は結合した微粒子が、被記録媒体表面に定着する工程とを有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 8 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット記録画像の形成方法の他の実施態様は、色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させる工程を含むインクジェット画像形

成方法であって、被記録媒体繊維表面近傍の微粒子同士が、被記録媒体の繊維表面で凝集する工程と、上記微粒子凝集物の表面に色材が、インク中での分子状態を保持したまま、吸着又は結合する工程と、上記インクと液体組成物の界面の微粒子が色材と接触して、該インクと液体組成物の界面で、色材がインク中での分子状態を保持したまま、上記微粒子表面に吸着又は結合する工程と、上記色材が、液体組成物中に分散して、該色材がインク中での分子状態を保持したまま、上記微粒子表面に吸着又は結合する工程と、上記色材が、上記微粒子表面に吸着したことに起因して、微粒子の分散状態が不安定となり、微粒子同士の凝集を引き起こす工程と、上記液体組成物の溶剤組成が変化することによって、上記微粒子が凝集する工程と、上記色材を表面に吸着又は結合した微粒子及び微粒子凝集物が被記録媒体表面に定着する工程とを有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 9 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット画像形成方法の一実施態様は、色材を含むインク、及び該インクと反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させることによって形成されてなる着色部を含むインクジェット画像の形成方法であって、被記録媒体繊維表面近傍の微粒子が、被記録媒体の繊維表面に物理的に吸着又は化学的に結合する工程と、被記録媒体上に液体組成物の液溜りが形成される工程と、上記インクと、上記液体組成物の液溜りとの界面の微粒子が色材と反応して色材が単分子で結合する工程と、インクが、液体組成物に分散して、微粒子にインクの色材が単分子結合していく工程と、色材が吸着したことによって微粒子の電荷が減少することで微粒子同士の凝集を引き起こす工程とを有することを特徴とするものである。

【 0 0 2 0 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット記録画像の一実施態様は、色材の単分子が表面に結合している微粒子を含む着色部を有し、上記着色部のベタ部で $CIE - L^* a^* b^*$ 空間における彩度が、少なくとも 50 であることを特徴とするものである。

【 0 0 2 1 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット記録画像の他の実施態

様は、色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させることによって形成されてなるインクジェット記録画像であって、着色部が、上記微粒子に対し、単分子で均一に吸着している色材によって形成されることを特徴とするものである。

【 0 0 2 2 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット記録画像の他の実施態様は、色材を含むアニオン性又はカチオン性のインク、及び該インクと反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で反応させることによって形成されてなる着色部を含み、該着色部は、上記微粒子との反応に関わらなかった上記インクの流出部を、その辺縁部に有することを特徴とするものである。

【 0 0 2 3 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット画像形成方法の他の実施態様は、色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させる工程を有する、色材と上記微粒子とを含む着色部を有するインクジェット画像の形成方法であって、上記の液-液反応させる工程に、微粒子に対し色材を単分子で均一に吸着させる工程を含むことを特徴とするものである。

【 0 0 2 4 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット画像形成方法の他の実施態様は、色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させる工程を有する、上記色材と上記微粒子とを含む着色部を有するインクジェット画像の形成方法であって、更に、上記微粒子に対し上記色材を単分子で均一に吸着させる工程と、上記色材が吸着した微粒子が凝集する工程とを含むことを特徴とするものである。

【 0 0 2 5 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット画像形成方法の他の実施態様は、色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させる工程を含む、上記色材と上記微粒子とを含む着色部を有するインクジェット画像の形成方法であって、更に、上記微粒子

が被記録媒体の繊維表面に吸着する工程か、或いは被記録媒体の繊維表面付近で上記微粒子同士が凝集する工程を有することを特徴とするものである。

【 0 0 2 6 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット記録画像の形成方法の他の実施態様は、色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させる工程を有する、上記色材と上記微粒子とを含む着色部を有するインクジェット画像の形成方法であって、上記微粒子が、被記録媒体の繊維表面に吸着する工程か、或いは被記録媒体の繊維表面付近で上記微粒子同士が凝集する工程と、上記微粒子の吸着物或いは凝集物表面に、上記色材が単分子状態で吸着する工程とを有することを特徴とするものである。

【 0 0 2 7 】

又、上記の目的を達成することのできるインクジェット画像形成方法の他の実施態様は、色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させることによって形成されるインクジェット画像形成方法であって、上記着色部が、上記微粒子に対し上記色材を単分子で均一に吸着させる工程と、上記色材が、吸着した微粒子が凝集する工程と、上記微粒子が被記録媒体の繊維表面に吸着するか、或いは上記微粒子同士が凝集する工程と、上記微粒子の吸着物或いは凝集物表面に、上記色材が単分子或いは単分子に近い状態で均一に吸着する工程のうちの少なくとも1つを有することを特徴とするものである。

【 0 0 2 8 】

更に、上記の目的を達成することのできるインクセットの一実施態様は、色材を含むアニオン性又はカチオン性の水性インク、及び該水性インクと反応性を有する化合物を含む水性の液体組成物とのインクセットであって、上記水性インクと上記液体組成物の比重が異なることを特徴とするものである。

【 0 0 2 9 】

そして、上記した種々の実施態様の採用によって、従来の2液系インクジェット記録の画像を遙かにしのぐ、彩度に優れ、又、白スジの発生が抑制された極め

て高品質のインクジェット画像を得ることができ、又、従来のコート紙上に形成した画像と比較しても、その鮮やかさにおいて極めて優れたインクジェット画像を得られるという効果を奏するものである。本発明にかかる各種実施態様によって、このような効果が得られる理由は明らかでないが、これまでに得られた技術的知見に基づけば、以下のようなメカニズムによるものと考えられる。

【0030】

以下に、本発明にかかる記録画像について図 1 1 を用いて説明する。

まず、説明に先立ち、言葉の定義を行う。本明細書中で、「単分子状態」とは、染料や顔料等の色材が、インク中での溶解若しくは分散した状態をほぼ保っていることを指している。この時、色材が多少の凝集を引き起こしたとしても、彩度が低下しない範囲であればこの状態に含まれることとする。例えば、染料の場合、単分子であることが好ましいと考えられるため、便宜上、染料以外の色材についても「単分子状態」と呼ぶこととする。

【0031】

図 1 1 は、本発明にかかる記録画像の着色部 I が主画像部 IM とその周辺部 IS とから成り立っている様子を模式的に示した図である。図 1 1 において、1 1 0 1 は被記録媒体、1 1 0 2 は被記録媒体の繊維間に生じる空隙を示す。又 1 1 0 3 は色材 1 1 0 5 が化学的に吸着する微粒子を模式的に示した物である。主画像部 IM は、表層に色材 1 1 0 5 が、単分子状態で均一に表面に吸着した微粒子 1 1 0 3 と、色材の単分子状態を保持した微粒子の凝集物 1 1 0 7 とで構成されている。1 1 0 9 は、主画像部 IM 内の被記録媒体繊維付近に存在する、微粒子同士の凝集物である。主画像部 IM は、被記録媒体繊維に微粒子 1 1 0 3 が物理的または化学的に吸着する工程と、色材 1 1 0 5 と微粒子 1 1 0 3 とを液-液状態で吸着する工程によって形成されたものである。その為、色材自体の発色特性が損なわれることが少なく、普通紙などのインクの沈み込み易い記録媒体においても、画像濃度や彩度が高く、コート紙並みの色再現範囲の広い画像の形成が可能となる。

【0032】

一方、周辺部 IS には、インクの微少な滲みが形成される。このように記録媒

体 1 1 0 1 の表面近傍に色材が残り、かつ周辺部にインクの微少な滲みを形成させるために、シャドウ部やベタ部等のインク付与量が多い画像領域においても白モヤや色ムラが少なく色の均一性に優れる画像の形成が可能となる。以上はインクジェット記録あるいは色材を含む液体組成物を用いる液体表面処理に対して、色材を所望目的による特性を有する粒子とし、被記録媒体を少なくとも凹部を有する表面が備えられている基材とすることで本発明の上位の思想が理解できよう。上記請求項は、この意味でより上位の技術範囲にも変更できることもまた理解できよう。

【 0 0 3 3 】

ちなみにこの趣旨から、本発明の上位技術は、所望目的による特性を有する粒子を液状または液体中に有する第 1 の液体組成物に対して、予め該粒子を逆極性であり、互いに凝集する特性を備えた微粒子を有する第 2 の液体組成物が、少なくとも凹部（微少であってもよい）を有する表面を具備する基材に対して付与され、この第 2 の液体組成物が付与された表面に第 1 の液体組成物を付与する表面処理方法であり、また形成された表面の上記技術特徴も、上記趣旨に基づいたものとなる。

したがってこれらの上位技術は、表面に対して所望の目的の特性を有する粒子を均一的に形成し、与えられた液体の中の粒子を高効率で表面側に均一に形成できるものである。

【 0 0 3 4 】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施形態を挙げて更に詳しく説明する。

図 1 2 (1) ～ (4) は、本発明にかかるインクジェット記録画像形成方法の一実施態様の着色部 1 2 0 0 の概略断面図およびその形成過程を説明する概略工程図である。同図において、1 2 0 1 は、インクと液体組成物との反応物、例えば色材と微粒子の反応物を主として含む部分（以降「反応部」と略）であり、1 2 0 2 は、液体組成物との反応に実質的に関与しなかったインクが、反応部 1 2 0 1 の辺縁に流出することによって形成された部分（以降「インク流出部」と略）である。かかる着色部 1 2 0 0 は例えば以下のようにして形成される。同図に

において、1205は、被記録媒体の繊維間に生じる空隙を模式的に表したものである。まず、色材1204と反応性を有する液体組成物1206が液溜りとして被記録媒体1203に付与され（図12（1））、その結果、液体組成物の液溜り1207が形成される（図12（2））。液溜り1207内で、被記録媒体の繊維表面近傍の微粒子1209は、被記録媒体の繊維表面に物理的または化学的に吸着する。この時、分散状態が不安定となって微粒子同士の凝集物1211を形成するものもあると考えられる。一方で、液溜り1207内の繊維より離れた部分では、微粒子1209はもとの分散状態を保っていると考えられる。

【0035】

次いで、インク1213が液溜りとして被記録媒体1203に付与される（図12（2））。その結果、まずインク1213と液溜り1207の界面において色材1204は微粒子1209に化学的に吸着する。この反応は液体と液体同士の反応（液-液反応）であるため、色材1204は単分子状態で、化合物1209の表面に均一に吸着すると考えられる（図12（3）-2）。この反応では、色材同士は凝集を起こさない、あるいは凝集してもわずがであると推測される。その結果、反応部1201の表層部に単分子状態で色材1204が吸着した微粒子が多数形成され、発色に最も影響を与える表面相に色材を単分子状態で残存させることができるため、高画像濃度であって且つ彩度の高い記録画像を形成する。

【0036】

次いで、これら色材1204が吸着した微粒子は、分散状態が不安定となるため微粒子同士で凝集すると考えられる（図12（3）-2）。すなわち、ここで形成された凝集物1215は、その内部にも単分子状態の色材を保持している。この凝集物1215により、高画像濃度かつ高彩度の記録画像が形成される。さらに、未反応の色材1204の一部は液溜り1207内を拡散し、未反応の微粒子1209表面に吸着する。このように、液溜り1207内部でさらに反応が進行するため、より高濃度で彩度の高い画像が形成される。被記録媒体の繊維表面に形成された微粒子の凝集物1211は、液溜り1207の液相が被記録媒体内への浸透を抑制する役割があると考えられる。このため液溜り1207では浸透が抑制された液体組成物中の微粒子1209がより多く色材1204とが混在す

ることが可能となる。これにより、色材 1 2 0 4 と微粒子 1 2 0 9 の接触確率が高められ、均一に十分な反応が起こる。より均一で画像濃度と彩度が高い画像が形成される。

【0 0 3 7】

また、液体組成物 1 2 0 6 が被記録媒体 1 2 0 3 に付与された際（図 1 2 （1））や、液溜り 1 2 0 7 にインク 1 2 1 3 が付与された際（図 1 2 （2））、微粒子 1 2 0 9 を分散させている分散媒が変化することによって微粒子 1 2 0 9 の分散が不安定となり、色材 1 2 0 4 が吸着する前に微粒子 1 2 0 9 間で凝集を起こすものも存在する。これらは、空隙を埋める効果や、色材を吸着した微粒子をより被記録媒体表面近傍に残存させる効果をもたらすと推測される。これら液溜り 1 2 0 7 内で形成された凝集物は、被記録媒体に吸着している物もあれば、液相内を動ける（流動性を有する）ものも存在する。流動性を有するものは、液相が繊維に沿って浸透する際に液相と共に移動し、空隙を埋めて被記録媒体表面を平滑化し、より均一で高画像濃度の形成に寄与すると考えられる。後述の結果により明らかであるが、本発明によって高発色の画像が得られたのは上記のように色材が単分子状態で微粒に吸着され被記録媒体表面に残った為であると考えられる。色材が単分子状態で吸着し、被記録媒体表面に残った微粒子は被記録媒体表面に定着する。これにより、堅牢性が向上する。

【0 0 3 8】

本発明の構成によって、液体組成物と水性インクとによる 2 液の反応により、より効率的に、液体組成物中の微粒子に色材が吸着されるようになる他の理由を以下に述べる。

本発明者らの検討によると、殆どの場合、水性インクよりも液体組成物の方が水性インクよりも比重が大きかった。これは、液体組成物中の微粒子自身の密度が比較的大きいことに起因したものであり、結果として、液体組成物の比重が大きくなっている。これにより、以下のメカニズムが推測される。一般に、先に被記録媒体に打たれた液滴により形成された液溜りに、後から別の液滴が打ち込まれた場合、先に打たれた液滴が飛散し、その後、双方の液体が混ざり合う。この際、双方を構成する液滴の比重の違いにより、この飛散の仕方と液体の混ざり方

が異なる。その様子を図 1 3 を用いて説明する。

【0 0 3 9】

図 1 3 の (1) 及び (2) は、比重の大きい液体組成物の液滴が被記録媒体に打たれ、比重の小さい水性インクが後から打たれた場合を説明する概略図である。被記録媒体に先に付与された比重の大きな液体組成物 1 3 0 1 に対して、該液体組成物よりも比重の小さな水性インクの液滴 1 3 0 3 が打ち込まれた場合に (図 2 0 (1))、その比重が大きいため液、体組成物 1 3 0 1 は飛散しにくく、水性インク 1 3 0 3 を包むようになり (図 2 0 (2))、双方の液体の接触する面積が多くなり、その結果、双方の物質の反応がより効率的に行われる。

【0 0 4 0】

一方、図 1 3 の (3) 及び (4) に示すように、逆に、比重の小さい水性インクの液滴 1 3 0 5 が被記録媒体に打たれ、その後、比重の大きい液体組成物 1 3 0 7 の液滴が後から打たれた場合、水性インク 1 3 0 5 の飛散は大きくなるが、その後、双方の液体同士が混じる時に、後から打ち込まれた液体組成物 1 3 0 7 中の比重の重い微粒子が、先に打たれた水性インク 1 3 0 5 中により早く沈む込むため (図 1 3 (4))、微粒子と色材との接触確率が高くなり、その結果、双方の物質の反応がより効率的に行われる。

【0 0 4 1】

以上のように、双方の液体の比重が異なった場合、どちらが先に被記録媒体に打たれるかによって、そのメカニズムは異なるものの、結果として反応が効率的に行われることが予想される。又、ここでは、双方の液体の比重の関係が、液体組成物の方が水性インクよりも大きい場合について説明したが、もし逆の関係にあっても、同様の効果が得られることは、上記説明より明らかであることは言うまでもない。

【0 0 4 2】

図 1 4 (1) ~ (3) は、本発明にかかるインクジェット記録画像の一実施態様の着色部の形成過程を説明する概略工程図である。図 1 4 において、1 4 0 1 は、インクと液体組成物との反応物、例えば、色材と微粒子の反応物を主として含む部分 (以降「反応部」と略す) であり、1 4 0 3 は、液体組成物との反応に

実質的に関与しなかったインクが、反応部 1 4 0 1 の辺縁に流出することによって形成された部分（以降「インク流出部」と略す）である。かかる着色部は、例えば、以下のようにして形成される。

先ず、本発明にかかる液体組成物が、液滴として被記録媒体に付与され、その結果、所定の広がりを持った液体組成物の液溜り 1 4 1 1 が形成される（図 1 4（1））。次いで、インク 1 4 0 9 が、液滴として被記録媒体に付与される（図 1 4（2））。その結果、液体組成物とインクとの間で反応を生じ、反応部 1 4 0 1 が形成される。その一方で、本発明にかかる液体組成物とインクとの間の反応は強過ぎないため、液体組成物との反応に実質的に関与しないインクが存在する。そして、そのようなインクは、液溜り 1 4 1 1 の辺縁に流出し、インク流出部 1 4 0 3 を形成する（図 1 4（3））。そして、インク流出部 1 4 0 3 においては、インク中の色材は、インクの水性媒体の被記録媒体内部への浸透に伴って浸透していくため、僅かながら着色部の辺縁に滲みを生じさせ、この滲みが、本発明の最大の効果の一つであるところの、白スジの低減若しくは消失に、大きく寄与しているものと考えられる。インク流出部 1 4 0 3 においては、微粒子は実質的には存在しないか、或いは存在したとしても僅かである。

【0 0 4 3】

上記図 1 4（1）～（3）ではインクと液体組成物とが同一の位置に着弾した場合について説明したが、更に、図 1 4（4）～（6）の概略工程図で、本発明のインクジェット記録画像の別の実施態様の着色部の形成過程を説明する。この態様では、双方の液滴の着弾が同一位置でない場合について説明する。図 1 4（4）～（6）において、符号は、上記した図 1 4（1）～（3）の場合と同様である。1 4 0 1 は反応部、1 4 0 3 はインク流出部、1 4 0 5 は双方の着弾が同一位置でないために発生した液体組成物のみの領域（以降「液体組成物部」と略す）である。かかる着色部は、例えば、以下のようにして形成される。

【0 0 4 4】

先ず、液体組成物が液滴として被記録媒体に付与され、その結果、所定の広がりを持った液体組成物の液溜り 1 4 1 1 が形成される（図 1 4（4））。次いで、インク 1 4 0 9 が液滴として被記録媒体に付与される（図 1 4（5））。その

結果、液体組成物とインクとの間で反応を生じ、反応部 1 4 0 1 が形成される一方で、液体組成物との反応に実質的に関与しなかったインクが、液溜り 1 4 1 1 の辺縁に流出したものと、着弾が同一位置でないため、反応に関与できなかったインクとがインク流出部 1 4 0 3 を形成し、又、着弾が同一位置でないために反応に関与できなかった液体組成物により、液体組成物部 1 4 0 5 が形成される（図 1 4（6））。そして、インク流出部 1 4 0 3 においては、インク中の色材は、インクの水性媒体の被記録媒体内部への浸透に伴って浸透していくため、着色部の辺縁に滲みを生じさせる。又、反応部 1 4 0 1 は、色材と微粒子の反応が十分では無いものの、光学濃度が高いため、本発明の最大の効果の一つであるところの、白スジの低減若しくは消失に、大きく寄与しているものと考えられる。尚、インク流出部 1 4 0 3 においては、微粒子は、実質的には存在しないか、或いは存在したとしても僅かである。

【0 0 4 5】

上記では、本発明にかかるインクと液体組成物とを組み合わせたインクセットによって形成した画素に関して説明したが、同様な現象は、印字着色部全体においても観察される。ここでは簡略化のため図面を用いての説明は割愛するが、この場合にも、液体組成物とインクの着弾が同じ場合には着色部の辺縁においてのインクの滲みの発生が、又、着色部内で双方の着弾位置が同一位置でない場合は、着色部辺縁でのインクの滲みと反応部の光学濃度が高くなることが、本発明における最大の効果の一つであるところの、印字着色部における白スジの低減若しくは消失に、大きく寄与しているものと考えられる。

【0 0 4 6】

以下、本発明を特徴づける水性インク及び液体組成物について詳細に説明する。先ず、本明細書におけるカチオン性のインク若しくはアニオン性のインクの定義について述べる。インクのイオン特性について言うとき、インク自体は荷電されておらず、それ自体では中性であることは、当該技術分野においてよく知られていることである。ここでいうアニオン性のインク若しくはカチオン性のインクとは、インク中の成分、例えば、色材がアニオン性基若しくはカチオン性基を有し、インク中において、これらの基がアニオン性基又はカチオン性基として挙動

するように調整されているインクを指すものである。又、アニオン性又はカチオン性の液体組成物に関してもその意味は上記と同様である。

【0047】

<液体組成物>

以下に液体組成物について説明する。

(微粒子)

本発明において、微粒子に望まれる作用としては、

- 1) インクと混合した際に、色材の本来持つ発色性を損なわずに、色材を吸着する。
- 2) インクと混合した際あるいは被記録媒体に付与された際に、分散安定性が低下して、被記録媒体表面に残存する。

こと等が挙げられる。これらの作用は、1種若しくは2種以上の微粒子によって達成されても良い。

【0048】

1) の作用を満たすための性質として、例えば、色材と逆のイオン性を呈することが挙げられる。これにより、微粒子は色材を静電的に吸着できる。色材がアニオン性の場合にはカチオン性の微粒子を用い、逆に色材がカチオン性の場合にはアニオン性の微粒子が用いられる。イオン性以外に色材を吸着する要素としては、微粒子のサイズや重量、表面の形状が挙げられる。例えば、表面に多数の細孔を持つ多孔質微粒子は、特有の吸着特性を示し、細孔の大きさや形状など複数の要素によって色材を吸着できる。

【0049】

2) の作用は、インクや被記録媒体との相互作用によって引き起こされる。このため、各構成により達成されれば良いが、例えば、微粒子の性質として、インク組成成分や被記録媒体構成成分と逆のイオン性を呈することが挙げられる。また、インク中あるいは液体組成物中に電解質を共存させることによっても、微粒子の分散安定性は影響を受ける。

【0050】

本発明において、上記1) と2) の作用のどちらか一方の作用が、瞬時に得ら

れることが望ましい。さらには、上記 1) と 2) と両方の作用が、瞬時に得られることが好ましい。以下、夫々のイオン性微粒子を含有する液体組成物に関して、具体的に説明する。

【0051】

〔カチオン性液体組成物〕

(カチオン性微粒子)

カチオン性微粒子とは、ゼータ電位がプラスの値を示すものである。

微粒子の分散系における表面の性質は、分散質と分散媒との界面に生じる電気二重層によって議論される。実際には、電気泳動異動度などから得られるゼータ電位に置き換えられる。ゼータ電位の値は、界面に存在する OH-イオンの濃度に大きく支配され、したがって微粒子の表面の性質は、液体組成物の pH に大きな影響をうける。

本発明において、カチオン性微粒子のゼータ電位は、好ましくは +5 ~ +90 mV である。その理由は定かではないが、上記範囲においては、高濃度で高彩度の画像が得られた。

pH はゼータ電位が上記の値となるように調整される。但し、インクジェット記録装置に使われている部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは 2 ~ 11.5 の pH 範囲とされるのが望ましい。

そのため本発明で使用する液体組成物に用いられる微粒子は、その表面がカチオン性である必要があるが、本質的にカチオン性である微粒子は勿論のこと、本来は静電的にアニオン性或いは中性である微粒子であっても、処理によって表面がカチオン化された微粒子であれば用いることができる。

【0052】

本発明で好適に用いられるカチオン性微粒子は、具体的には、特に材料種に限定はなく、無機系微粒子や有機系微粒子、無機有機複合微粒子等が挙げられる。例えば、無機系微粒子としては、カチオン化した、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカボリア、セリア、マグネシア、シリカマグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト等が挙げられ、有機系微粒子としては、スチレンアクリルやアクリル酸

エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、SBRラテックス等の共役ジエン系共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体のカチオン性エマルジョンやラテックス、又はメラミンビーズやプラスチックピグメント等のカチオン変性体等が挙げられる。又、無機有機複合微粒子としては、1級2級及び3級アミン塩型の官能基を表面に有する無機微粒子等が挙げられる。

【0053】

又、本発明で使用する上記したようなカチオン性微粒子は、印字後の発色性や色の均一性、保存安定性等の観点から、動的光散乱方式により測定される平均粒子直径が0.005～1 μm の範囲のものが好適に用いられる。この範囲内では、被記録媒体内部への過度の浸透を有効に防ぐことができ、発色性や色の均一性の低下を抑えることができる。又、カチオン性微粒子が液体組成物中で沈降することも抑えられ、液体組成物の保存安定性の低下も有効に防止することができる。より好ましくは、平均粒子直径が0.01～0.8 μm の範囲内のものであり、このような微粒子を用いれば、被記録媒体に印字した後の画像の耐擦過性や記録物の質感が特に好ましいものとなる。

【0054】

本発明で使用する液体組成物中における上記したようなカチオン性微粒子の含有量としては、重量基準で0.1～40重量%が本発明の目的を達成する上で好適な範囲であり、より好ましくは、1～30重量%の範囲であるが、使用する物質の種類により、最適な範囲を適宜に決定すればよい。

【0055】

(酸)

酸は、カチオン性微粒子表面をイオン化し、表面電位を高めることにより、液中での微粒子の分散安定性を向上させると共に、インク中のアニオン性化合物の吸着性向上や、液体組成物の粘度調整の役割を果たす。本発明に好適に用いられる酸は、使用するカチオン性微粒子と組み合わせて、所望のpHやゼータ電位、微粒子分散性等の物性が得られるものであれば特に限定はなく、下記に挙げる無機酸や有機酸等から自由に選択して使用することができる。

【0056】

具体的には、無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、
 燐酸、硼酸、炭酸等が挙げられ、有機酸としては、例えば、下記に挙げるような
 カルボン酸やスルホン酸、アミノ酸等が挙げられる。カルボン酸としては、例え
 ば、ギ酸、酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フルオロ酢酸、
 トリメチル酢酸、メトキシ酢酸、メルカプト酢酸、グリコール酸、プロピオン酸
 、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチ
 ン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、シ
 クロヘキサンカルボン酸、フェニル酢酸、安息香酸、*o*-トルイル酸、*m*-トル
 イル酸、*p*-トルイル酸、*o*-クロロ安息香酸、*m*-クロロ安息香酸、*p*-クロ
 ロ安息香酸、*o*-ブロモ安息香酸、*m*-ブロモ安息香酸、*p*-ブロモ安息香酸、
o-ニトロ安息香酸、*m*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、シュウ酸、マ
 ロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、
 クエン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、*p*-ヒドロキ
 シ安息香酸、アントラニル酸、*m*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*o*-
 メトキシ安息香酸、*m*-メトキシ安息香酸、*p*-メトキシ安息香酸等が挙げられ
 る。又、スルホン酸としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、メチルベンゼンス
 ルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、2, 4,
 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2, 4-ジメチルベンゼンスルホン酸、5
 -スルホサリチル酸、1-スルホナフタレン、2-スルホナフタレン、ヘキサン
 スルホン酸、オクタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸等が挙げられる。又、ア
 ミノ酸としては、グリシン、アラニン、バリン、 α -アミノ酪酸、 γ -アミノ酪
 酸、 β -アラニン、タウリン、セリン、 ϵ -アミノ-*n*-カプロン酸、ロイシン
 、ノルロイシン、フェニルアラニン等が挙げられる。

【0057】

そして、本発明で使用する液体組成物においては、これらを一種又は二種以上
 混合して使用することができる。これらの中でも、酸の水中での一次解離定数 p
 k_a が 5 以下の酸は、カチオン性微粒子の分散安定性やアニオン性化合物の吸着
 性に特に優れるため、好適に用いることができる。具体的には、塩酸、硝酸、硫
 酸、燐酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、乳酸、クエン酸、マレイン酸、マロン酸等が

挙げられる。

【0058】

(他の構成成分)

次に、カチオン性の液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明で使用するカチオン性の液体組成物は、更に、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤を含んでいてもよい。この際に使用する水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が挙げられる。上記水溶性有機溶剤の含有量については特に制限はないが、例えば、液体組成物全重量の5~60重量%、更には、5~40重量%が好適な範囲である。

【0059】

又、本発明で使用する液体組成物には、更にこの他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤、水溶性カチオン性化合物やバインダー樹脂等の添加剤を適宜に配合しても構わない。界面活性剤の選択は、液体組成物の被記録媒体への浸透性を調整する上で特に重要である。水溶性カチオン性化合物は、液体組成物のカチオン性の更なる付与等を目的に、本発明の作用効果を阻害しない範囲において自由に選択し、添加できる。

【0060】

水溶性カチオン性化合物としては、具体的には、例えば、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、キトサン、及び、これらの塩酸或いは酢酸等の酸による中和物又は部分中和物、高分子のノニオン性化合物の一部をカチオン化した化合物、例えば、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート 4 級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド 4 級塩との共重合体等、その他 1 級、2 級及び 3 級アミン塩型の化合物やアミノ酸型両性化合物等から一種若しくは二種以上選択して使用することができる。更にバインダー樹脂は、カチオン性微粒子の更なる耐擦過性の向上等の目的で、被記録媒体の質感や液体組成物の保存安定性や吐出安定性を損ねない範囲において併用することができる、例えば、水溶性ポリマーやエマルジョン、ラテックス等から自由に選択し、使用することができる。

【0061】

(液体組成物の表面張力)

本発明で使用する液体組成物は、無色或いは白色であることがより好ましいが、被記録媒体の色に合わせて調色してもよい。更に、以上のような液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、表面張力を $10 \sim 60 \text{ mN/m}$ (dyn/cm)、より好ましくは $10 \sim 40 \text{ mN/m}$ (dyn/cm) とし、粘度を $1 \sim 30 \text{ cP}$ としたものである。

【0062】

[アニオン性液体組成物]

(アニオン性微粒子)

アニオン性微粒子とは、ゼータ電位がプラスの値を示すものである。本発明において、アニオン性微粒子のゼータ電位は、好ましくは $-5 \sim -90 \text{ mV}$ である。その理由は定かではないが、上記範囲においては、高濃度で高彩度の画像が得られた。

pH はゼータ電位が上記の値となるように調整される。但し、インクジェット記録装置に使われている部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは $2 \sim 11.5$ の pH 範囲とされるのが望ましい。

そのため本発明で使用する液体組成物で用いる微粒子は、表面がアニオン性に

帯電していることが必要であるが、本質的にアニオン性である微粒子は勿論のこと、本来は静電的にカチオン性或いは中性の微粒子であっても、処理によって表面がアニオン化された微粒子であれば用いることができる。

【 0 0 6 3 】

本発明で好適に用いられるアニオン性微粒子は、具体的には、特に材料種に限定はなく、無機系微粒子や有機系微粒子、無機有機複合微粒子等が挙げられる。例えば、無機系微粒子としては、アニオン化した、シリカ、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカボリア、セリア、マグネシア、シリカマグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛等が挙げられ、有機系微粒子としては、例えば、スチレンアクリルやアクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、SBRラテックス等の共役ジエン系共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体のアニオン性エマルジョンやラテックス、又はメラミンビーズやプラスチックピグメント等のアニオン変性体等が挙げられる。又、無機有機複合微粒子としては、例えば、水中でアニオン性を呈する官能基を表面に有する無機微粒子等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

又、本発明で使用するアニオン性微粒子は、先に説明したカチオン性微粒子の場合と同様に、印字後の発色性や色の均一性、保存安定性の観点から、動的光散乱方式により測定される平均粒子直径が $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲のものが好適である。より好ましくは、平均粒子直径が $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲内のものであり、このような微粒子を用いれば、被記録媒体に印字した後の耐擦過性や質感が特に好ましいものとなる。

【 0 0 6 5 】

上記したようなアニオン性微粒子の液体組成物中の含有量としては、重量基準で $0.1 \sim 40$ 重量%とすることが本発明の目的を達成する上で好適な範囲であり、より好ましくは $1 \sim 30$ 重量%の範囲であるが、使用する物質の種類により最適な範囲を適宜に決定すればよい。

【 0 0 6 6 】

(塩基)

塩基は、アニオン性微粒子表面をイオン化し、表面電位を高めることにより液中での分散安定性を向上させると共に、インク中のカチオン性化合物の吸着性向上や液体組成物の粘度調整の役割を果たす。本発明に好適に用いられる塩基は、使用するアニオン性微粒子と組み合わせた場合に、所望の pH やゼータ電位、微粒子分散性等の物性が得られるものであれば特に限定はなく、下記に挙げるような無機化合物や有機化合物等から自由に選択して、使用することができる。

【0067】

具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、モルホリンやモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルモノエタノールアミン、ノルマルブチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ノルマルブチルジエタノールアミン、ジノルマルブチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミンを用いることができる。これらの中でも特に、塩基の水での一次解離定数 pK_b が 5 以下の塩基は、アニオン性微粒子の分散安定性やカチオン性化合物の吸着性に特に優れるため、好適に用いられる。

【0068】

(他の構成成分)

次に、アニオン性の液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明で使用するアニオン性の液体組成物は、上記したアニオン性微粒子を必須の成分とし、好ましくは上記したような塩基を含み、その他に、通常は液媒体として水を含むが、更に、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤、例えば、粘度調整剤、pH 調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤、水溶性アニオン性化合物やバインダー樹脂等の添加剤を適宜配合してもかまわない。

【0069】

(液体組成物の表面張力)

本発明で使用する液体組成物は、無色或いは白色であるのがより好ましいが、

被記録媒体の色に合わせて調色してもよい。更に、以上のような液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、表面張力を $10 \sim 60 \text{ mN/m}$ (dyn/cm)、より好ましくは $10 \sim 40 \text{ mN/m}$ (dyn/cm) とし、粘度を $1 \sim 30 \text{ cP}$ としたものである。

【0070】

<インク>

次に、本発明のインクセットを構成するインクについて説明する。ここで言うインクセットとは、本発明の液体組成物と反応性を有する物質を含有する少なくとも一種類以上のインクの組み合わせをいう。またこのインクセットから本発明の液体組成物を除いた少なくとも一種類以上のインクの組み合わせをインクサブセットという。本発明で使用されるインクは、色材として水溶性染料や水不溶性染料、顔料などがもちいられるが、この色材が液体組成物中の微粒子と反応性を有することが望ましい。これにより高彩度の画像が得られると考えられる。さらに、本発明で使用されるインクは、色材としてイオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、又は色材として水不溶性染料や顔料を用いる場合には、イオン性化合物を併用させたものを用いるのが好ましい。これにより、高彩度で高濃度の画像が得られると考えられる。本発明で使用される上記の様なインクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれる。

【0071】

[アニオン性インク]

次に、上記で説明したカチオン性の液体組成物と組み合わせて本発明のインクセットを構成する水性のアニオン性インクについて説明する。ここで言うインクセットとは、本発明で使用する液体組成物と、アニオン性物質を含有する少なくとも一種類以上のアニオン性インクとの組み合わせをいう。又、このインクセットから本発明で使用する液体組成物を除いた少なくとも一種類以上のインクの組み合わせをインクサブセットと呼ぶ。本発明で使用するアニオン性インクは、色材としてアニオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、或いは色材として水不溶性染料や顔料を用いる場合には、アニオン性化合物を併用させたものを用いる

ことが好ましい。本発明で使用される上記のようなアニオン性インクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれて構成される。以下、これらのインクの各構成成分について説明する。

【0072】

(水溶性染料)

本発明で使用するアニオン性基を有する水溶性染料としては、例えば、カラーインデックス (Color Index) に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定されない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えば、スルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に限定されない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも含まれる。

【0073】

(顔料)

水性のアニオン性インクの別の形態としては、上記のようなアニオン性基を有する水溶性染料の代わりに、顔料及びアニオン性化合物を用い、水、水溶性有機溶剤、及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を必要に応じて含むインクであってもよい。ここで、アニオン性化合物が顔料の分散剤であってもよいし、顔料の分散剤がアニオン性でない場合に、分散剤とは別のアニオン性化合物を添加したものでよい。勿論、分散剤がアニオン性化合物である場合でも、更に他のアニオン性化合物を添加したものでよい。

【0074】

本発明で 사용할 ことができる顔料に特に限定はないが、例えば、以下に説明する顔料が好適に使用できる。

先ず、ブラック顔料インクに使用されるカーボンブラックとしては、ファーンズ法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒径が、15～40ミリミクロン、BET法による比表面積が、50～300平方メートル/g、DBP吸油量が、40～150ml/100g、揮発分が0.5～10%、pH値が

2～9を有するものが好ましい。このようなものとしては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 40、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上、三菱化成製）、RAVEN1255（コロンビア製）、REGAL400R、REGAL660R、MOGUL L（以上、キヤボット製）、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（以上、デグッサ製）等の市販品を使用することができる。又、本発明のために新たに試作されたものでもよい。

【0075】

イエローインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83等が挙げられる。

【0076】

マゼンタインクとして使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122等が挙げられる。

【0077】

シアンインクとして使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15、3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられる。

又、いずれの色の色材に関しても、本発明のために新たに製造されたものでも

使用可能である。

【0078】

(顔料分散剤)

本発明で使用するインクに用いることができる顔料の分散剤としては、アニオン性基の存在によって、顔料を水、若しくは水性媒体に安定に分散させる機能を有する水溶性樹脂ならどんなものでも使用可能である。特に、重量平均分子量が 1,000～30,000 の範囲のものが好ましい。更に、好ましくは、3,000～15,000 の範囲である。具体的には、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等の疎水性単量体、又は、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれる二つ以上の単量体からなるブロック共重合体、グラフト共重合体、或いは、ランダム共重合体、又、これらの塩等が挙げられる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶なアルカリ可溶型の樹脂である。

【0079】

更に、親水性単量体からなるホモポリマー又、それらの塩でもよい。又、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂も使用することが可能である。しかし、アルカリ可溶型の樹脂を用いた場合の方が、分散液の低粘度化が可能で、分散も容易であるという利点がある。前記、水溶性樹脂は、インク全量に対して、0.1～5 重量%の範囲で使用されることが好ましい。

【0080】

本発明で使用し得る顔料インクは、以上のごとき顔料及び水溶性樹脂を水溶性媒体中に分散又は溶解して構成される。本発明に用い得る顔料系インクにおいて好適な水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0081】

分散剤が、アニオン性高分子ではない場合、上述した顔料を含むインクに更に、アニオン性化合物を添加することが好ましい。本発明で好適に使用されるアニオン性化合物としては、顔料分散剤の項で説明したアルカリ可溶性樹脂等の高分子物質の他、下記に挙げるような低分子アニオン性界面活性剤を挙げることができる。

【 0 0 8 2 】

低分子アニオン性界面活性剤の具体的なものとしては、例えば、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミドエステル二ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二ナトリウム、カルボキシル化ポリオキシエチレンラウリルエーテルナトリウム塩、カルボキシル化ポリオキシエチレンラウリルエーテルナトリウム塩、カルボキシル化ポリオキシエチレントリデシルエーテルナトリウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

以上のようなアニオン性物質の好適な使用量としては、インク全量に対して、0.05～10重量%の範囲であり、更に好適には、0.05～5重量%である。

【 0 0 8 3 】

(自己分散型顔料)

又、アニオン性のインクに用いることのできる顔料としては、分散剤を用いることなしに、水若しくは水性媒体に分散させることのできる自己分散型の顔料も使用できる。自己分散型の顔料は、顔料表面に少なくとも1種のアニオン性親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されているものである。アニオン性の親水性基としては、例えば、下記に挙げた親水性基の中から選択される少なくとも1種であるもの、更に、他の原子団が、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基であるも

のが挙げられる。

$-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$

(上記式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、又は、有機アンモニウムを表わす。)

【0084】

このようにカーボンブラック表面への親水性基の導入によってアニオン性に帯電させたカーボンブラックは、イオンの反発によって優れた水分散性を有するため、水性インク中に含有させた場合にも分散剤等を添加しなくても安定した分散状態を維持する。

【0085】

(インク中添加成分)

又、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を添加することができ、更に、市販の水溶性染料等を添加することもできる。

【0086】

界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種又は2種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は、分散剤の添加量により異なるが、インク全量に対して、0.01～5重量%が望ましい。この際、インクの表面張力は30mN/m (dyn/cm) 以上になるように活性剤の添加する量を決定することが好ましい。なぜなら、本発明で使用するインクジェット記録方式においては、ノズル先端のぬれによる印字ヨレ(インク滴の着弾点のズレ)等の発生を有効に抑えることができるからである。

【0087】

以上で説明したような顔料系インクの作成方法としては、はじめに、分散樹脂、水を少なくとも含有する水溶液に、顔料を添加して攪拌した後、後述の分散手

段を用いて分散処理を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って、所望の分散液を得る。次に、この分散液に上記に掲げたような成分を更に加えて攪拌して、インクとすればよい。

【0088】

又、アルカリ可溶型の樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させるために塩基を添加することを要する。この際、樹脂を溶解させるためのアミン或いは塩基の量は、樹脂の酸価から計算によって求められるアミン或いは塩基量の1倍以上を添加することが必要である。アミン或いは塩基の量は、以下の式によって計算で求められる。

【数1】

アミン或いは塩基の量 (g)

$$= \frac{\text{樹脂の酸価} \times \text{アミン或いは塩基の分子量} \times \text{樹脂量 (g)}}{5600}$$

【0089】

更に、顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行くと、分散効率がよくなる。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進するものである。

【0090】

アルカリ可溶型樹脂を使用した場合の分散液に添加される塩基類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基を用いることが好ましい。

【0091】

一方、顔料インクの調製に使用する分散機は、一般に使用される分散機ならいかなるものでもよいが、例えば、ボールミル、サンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ピーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノールミル、パールミル、コボルミル (いずれも商品名) 等が挙げられる。

【0092】

尚、本発明で使用するインクは、上記成分の他に必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、pH調製剤、防錆剤、防カビ剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤及び水溶性ポリマー等の添加剤を添加してもよい。

【0093】

本発明で用いることのできる上記色材を溶解又は分散する液媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合物であることが好ましい。具体的な水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジエキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルサルフォオキシド、2-ピロリドン、ε-カプロラクタム等の環状アミド化合物及びスクシンイミド等のイミド化合物等が挙げられる。

【0094】

上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般には、インクの全重量に対して重量%で1%~40%が好ましく、より好ましくは3%~30%の範囲である。又、インク中の水の含有量は、30~95重量%の範囲で使用される。30重量%より少ないと、色材の溶解性等が悪くなり、インクの粘度も高くなるため好ましくない。一方、95%より多いと蒸発成分が多くなり過ぎて、十分な固着特性を満足させることができない。

【0095】

本発明で使用するアニオン性インクは、一般の水溶性筆記用具としても使用できるが、熱エネルギーによるインクの発泡現象によりインクを吐出させるタイプのインクジェット記録方法に適用する場合に特に好適であり、吐出が極めて安定となり、サテライトドットの発生等が生じないという特徴がある。但し、この場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率）を調整する場合もある。

【 0 0 9 6 】

〔カチオン性インク〕

次に、先に説明したアニオン性の液体組成物と組み合わせて本発明のインクセットを構成する水性のカチオン性インクについて説明する。ここで言うインクセットとは、本発明で使用する液体組成物とカチオン性物質を含有する少なくとも一種類以上のインクとの組み合わせをいう。又、このインクセットから本発明で使用する液体組成物を除いた少なくとも一種類以上のインクの組み合わせをインクサブセットと呼ぶ。本発明で使用するカチオン性インクは、色材として、カチオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、又は、色材として水不溶性染料や顔料を用いる場合には、カチオン性化合物を併用させることが好ましい。本発明で使用する上記のようなインクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれて構成される。以下、これらのインクの各構成成分について説明する。

【 0 0 9 7 】

（水溶性染料）

本発明で使用するカチオン性基を有する水溶性染料としては、例えば、カラーインデックス（Color Index）に記載されている水溶性の染料であれば特に限定はない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、カチオン性基を有するものであれば特に限定はない。尚、ここで言う水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも含まれる。

【 0 0 9 8 】

（顔料）

本発明で使用するインクの別の形態としては、上記したカチオン性基を有する水溶性染料の代わりに、顔料及びカチオン性化合物を用い、水、水溶性有機溶剤、及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を必要に応じて含むインクであってもよい。ここで、カチオン性化合物が顔料の分散剤であってもよいし、顔料の分散剤がカチオン性でない場合に、分散剤とは別のカチオン性化合物を添加したものでもよい。勿論、分散剤がカチオン性化合物である場合でも、更に他のカチオン性化合物を添加してもよい。本発明で 사용할 ことができる顔料としては特に限定はなく、アニオン性インクの項で述べた顔料を好適に用いることができる。

【 0 0 9 9 】

(顔料分散剤)

本発明で使用するインク中の顔料の分散剤は、カチオン性基の存在によって顔料を水、若しくは水性媒体に安定に分散させる機能を有する水溶性樹脂ならどんなものでも使用可能である。具体例としては、ビニルモノマーの重合によって得られるものであって、得られる重合体の少なくとも一部がカチオン性を有するものであればよい。カチオン性の部分を構成するためのカチオン性モノマーとしては、下記の如き第3級アミンモノマーの塩及びこれらの4級化された化合物が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート $[CH_2=C(CH_3)-COO-C_2H_4N(CH_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート $[CH_2=CH-COO-C_2H_4N(CH_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート $[CH_2=C(CH_3)-COO-C_3H_6N(CH_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート $[CH_2=CH-COO-C_3H_6N(CH_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアクリルアミド $[CH_2=CH-CON(CH_3)_2]$ 、N, N-ジメチルメタクリルアミド $[CH_2=C(CH_3)-CON(CH_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド $[CH_2=CH-CONHC_2H_4N(CH_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド $[CH_2=C(CH_3)-CONHC_2H_4N(CH_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド $[CH_2=$

$\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 等が挙げられる。

【0101】

第3級アミンの場合において、塩を形成する為の化合物としては、塩酸、硫酸、酢酸等が挙げられ、4級化に用いられる化合物としては、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、エピクロロヒドリン等が挙げられる。これらの中でも、塩化メチル、ジメチル硫酸等が本発明で使用する分散剤を調製する上で好ましい。以上のような第3級アミンの塩、或いは第4級アンモニウム化合物は水中ではカチオンとして振る舞い、中和された条件では酸性が安定溶解領域である。これらモノマーの共重合体中での含有率は、20～60重量%の範囲が好ましい。

【0102】

上記高分子分散剤の構成に用いられるその他モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、長鎖のエチレンオキシド鎖を側鎖に有するアクリル酸エステル等のヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル、スチレン系モノマー等の疎水性モノマー類、及びpH7近傍の水に溶解可能な水溶性モノマーとして、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルピロリドン類、ビニルピリジン類、ビニルオキサゾリン類が挙げられる。疎水性モノマーとしては、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル等の疎水性モノマーが用いられる。共重合によって得られる高分子分散剤中において水溶性モノマーは、共重合体を水溶液中で安定に存在させる為に15～35重量%の範囲で用い、且つ、疎水性モノマーは、共重合体の顔料に対する分散効果を高める為に20～40重量%の範囲で用いることが好ましい。

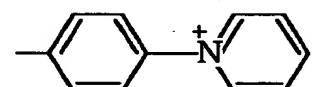
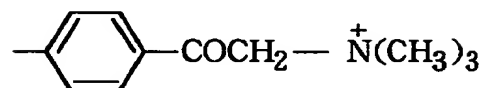
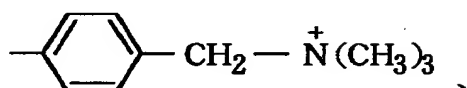
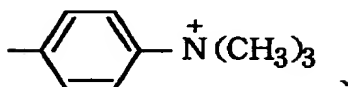
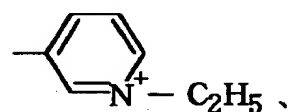
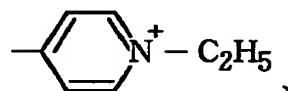
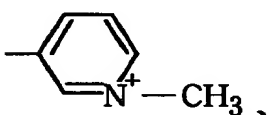
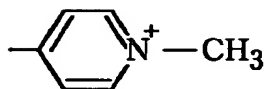
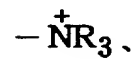
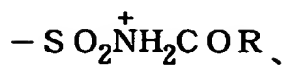
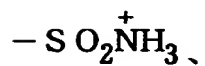
【0103】

(自己分散型顔料)

カチオン性に帯電したカーボンブラックの場合、直接若しくは他の原子団を介して結合した親水性基が、例えば、下記に挙げる第4級アンモニウム基から選ば

れる少なくとも1つを結合したものが挙げられる。しかし、本発明は、これらに限定されるものではない。

【 0 1 0 4 】



【 0 1 0 5 】

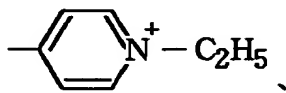
上記式中、Rは炭素原子数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、置換若しくは未置換のフェニル基、又は、置換若しくは未置換のナフチル基を表す。

尚、上記のカチオン性基には、カウンターイオンとして、例えば、 NO_3^- や CH_3COO^- が存在する。

【0106】

上記したような親水性基が結合されてカチオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のN-エチルピリジル基を結合させる方法を例にとって説明すると、カーボンブラックを3-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイドで処理する方法が挙げられる。

【0107】



【0108】

このようにカーボンブラック表面への親水性基の導入によってカチオン性に帯電させたカーボンブラックは、イオンの反発によって優れた水分散性を有するため、水性インク中に含有させた場合にも分散剤等を添加しなくても安定した分散状態を維持する。

【0109】

(インクの表面張力)

更に、本発明で使用するカチオン性インクは普通紙等に記録した場合の印字記録物のインクの浸透性と同時に、インクジェット用ヘッドに対するマッチングを良好にする面から、インク自体の物性として25℃における表面張力が30～68 mN/m (dyn/cm)、粘度が15 cP以下、好ましくは10 cP以下、より好ましくは5 cP以下に調整されることが望ましい。

【0110】

<インクジェット画像形成方法>

次に、本発明のインクジェット画像形成方法について具体的に説明する。本発明のインクジェット画像形成方法は、アニオン性又はカチオン性の色材を含むインクと、該色材と逆極性の微粒子を含む液体組成物とを被記録媒体上で液-液反応させる工程を含み、被記録媒体繊維表面近傍の微粒子が、被記録媒体の繊維表

面に物理的に吸着或いは化学的に結合する工程と、上記インクと液体組成物との界面において、色材がインク中での分子状態を保持したまま上記微粒子表面に吸着又は結合する工程と、上記色材が、液体組成物中に分散して、該色材がインク中での分子状態を保持したまま上記微粒子表面に吸着又は結合する工程と、上記色材が、上記微粒子表面に吸着したことに起因して、微粒子の分散状態が不安定となり、微粒子同士の凝集を引き起こす工程と、上記色材を表面に吸着又は結合した微粒子が、被記録媒体表面に定着する工程とを有することを特徴とする。

【0111】

かかる本発明のインクジェット画像形成方法の実現は、上記で説明した、色材を含むアニオン性若しくはカチオン性の水性インク、及び、該インクとは逆の極性の微粒子が分散状態で含まれているような液体組成物を用いることによって可能となる。以下、これらの液体組成物及び水性インクを被記録媒体上に付与する方法について説明する。

【0112】

本発明のインクジェット画像形成方法は、上記で説明したような液体組成物を被記録媒体上に付与する工程 (ii) と、色材を含むアニオン性若しくはカチオン性の水性インクを被記録媒体に付与する工程 (i) を含むが、その際に、被記録媒体の画像形成領域、又は画像形成領域とその近傍に液体組成物を付与して、水性インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するように付与する。ここでいう画像形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、画像形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の 1 ～ 5 ドット程度離れた領域のことを指す。

【0113】

本発明のインクジェット画像形成方法では、前記した本発明で使用する液体組成物と水性インクとが被記録媒体上で液-液体状態で接するようになれば、これらを何れの方法で付与させてもよい。従って、液体組成物とインクの何れを先に被記録媒体上に付与するかは問題ではない。例えば、工程 (ii) を行なった後に工程 (i) を行なってもよいし、工程 (i) を行なった後に工程 (ii) を行なってもよい。又、工程 (i) を行なった後に、工程 (ii) を行ない、その後に再び

工程 (i) を行なうことも好ましい。又、液体組成物を被記録媒体に先に付与させた場合に、液体組成物を被記録媒体に付与してから、インクを被記録媒体上に付与させるまでの時間については特に制限されるものではないが、互いに液体状態で接するようにするためには、ほぼ同時、或いは数秒以内にインクを被記録媒体上に付与させることが好ましい。

【 0 1 1 4 】

(被記録媒体)

上記した本発明のインクジェット画像形成方法に使用される被記録媒体としては、特に限定されるものではなく、従来から使用されている、コピー用紙、ボンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。勿論、インクジェット記録用に特別に作製されたコート紙や OHP 用透明フィルムも好適に使用される。更に、一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用することができる。

【 0 1 1 5 】

(液体組成物の付与方法)

液体組成物を被記録媒体上に付与せしめる方法としては、例えば、スプレーやローラー等によって被記録媒体の全面に付与せしめる方法も考えられるが、本発明においては、インクが付与する画像形成領域、或いは画像形成領域とその画像形成領域の近傍にのみに選択的且つ均一に液体組成物を付与せしめることのできるインクジェット方式により行う。又、この際には、種々のインクジェット記録方式を用いることができるが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する方式である。

【 0 1 1 6 】

<インクジェット記録装置>

次いで、本発明のインクジェット記録装置について説明する。本発明のインクジェット記録装置は、色材を含む、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクを収容したインク収容部と、該インクを吐出させるインクジェットヘッドを備えた第 1 の記録ユニットと、該水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を収容した液体組成物収容部と、該液体組成物を吐出させるインクジェットヘッドを備えた第 2 の記録ユニットとを備え

ていることを特徴とする。又、別の形態のインクジェット記録装置としては、色材を含む、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクを収容したインク収容部と、該水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を収容した液体組成物収容部と、上記インク収容部に収容されている水性インクと上記液体組成物収容部に収容されている液体組成物とを各々独立に吐出させるためのインクジェットヘッドとを備えていることを特徴とする。以下、これらについて説明する。

【0117】

本発明のインクジェット記録装置は、記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する方式のものが特に好ましい。その装置の主要部である記録ヘッドの構成を図1、図2、図3に示した。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は、図1のA-B線での断面図である。

【0118】

記録ヘッド13は、インクを通す溝14を有するガラス、セラミック、又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は、酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。

【0119】

記録インク21は、吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。ここで、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3は、図1に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板等27と図1において説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作られる。

【0 1 2 0】

図 4 に、上記で説明したヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示した。図 4 において、6 1 はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード 6 1 は記録ヘッド 6 5 による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド 6 5 の移動経路中に突出した形態で保持される。6 2 は、記録ヘッド 6 5 の吐出口面のキャップであり、ブレード 6 1 に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド 6 5 の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に 6 3 はブレード 6 1 に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード 6 1 と同様、記録ヘッド 6 5 の移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード 6 1、キャップ 6 2 及びインク吸収体 6 3 によって吐出回復部 6 4 が構成され、ブレード 6 1 及びインク吸収体 6 3 によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。

【0 1 2 1】

6 5 は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、6 6 は記録ヘッド 6 5 を搭載してその移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ 6 6 はガイド軸 6 7 と摺動可能に係合し、キャリッジ 6 6 の一部はモーター 6 8 によって駆動されるベルト 6 9 と接続（図示せず）している。これによりキャリッジ 6 6 はガイド軸 6 7 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 6 5 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0 1 2 2】

5 1 は被記録材を挿入するための給紙部、5 2 はモーター（図示せず）により駆動される送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド 6 5 の吐出口面に対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて、排紙ローラー 5 3 を配した排出部へ排出される。

【0 1 2 3】

上記構成において記録ヘッド 6 5 が記録終了等でホームポジションに戻る際、

吐出回復部 6 4 のキャップ 6 2 は記録ヘッド 6 5 の移動経路から退避しているが、ブレード 6 1 は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド 6 5 の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ 6 2 が記録ヘッド 6 5 の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ 6 2 は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0 1 2 4】

記録ヘッド 6 5 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 6 2 及びブレード 6 1 は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 6 5 の吐出口面はワイピングされる。前記の記録ヘッド 6 5 のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッド 6 5 が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0 1 2 5】

図 5 は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ 4 5 の一例を示す図である。ここで 4 0 は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓 4 2 が設けられている。この栓 4 2 に針（図示せず）を挿入することにより、インク袋 4 0 中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。4 4 は廃インクを収容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。又、本発明にかかるカートリッジの他の態様として、本発明にかかるインクセットを構成するインクと液体組成物とが各々個別に収容した 2 つの収容部を有し、該インク及び該液体組成物を吐出させるためのヘッドに対して着脱可能に構成され、且つ、インク及び液体組成物が該記録ヘッドに供給可能に構成されているカートリッジを挙げることができる。

【0 1 2 6】

図 1 5 は、そのようなカートリッジ 1 5 0 1 の一例を示すものであるが、図中の 1 5 0 3 は、インクが収容されているインク収容部、1 5 0 5 は、液体組成物

が収容されている液体組成物収容部である。該カートリッジは、図 1 6 に示すように、インク及び液体組成物の各々を吐出せしめる記録ヘッド 1 6 0 1 に着脱可能に構成されてなると共に、カートリッジ 1 5 0 1 を記録ヘッド 1 6 0 1 に装着した状態では、液体組成物及びインク及びが、記録ヘッド 1 6 0 1 に供給されるように構成されているものである。

【 0 1 2 7 】

本発明で使用するインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図 6 に示す如きそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【 0 1 2 8 】

図 6 において、7 0 は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部 7 1 からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えば、ポリウレタンを用いることができる。7 2 は、記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット 7 0 は、図 4 で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ 6 6 に対し着脱自在になっている。

【 0 1 2 9 】

更に、本発明で使用する記録ユニットの他の実施態様として、インクと液体組成物とを、1 個のインクタンク内の各々の収納部に収納し、且つ、インク及び液体組成物の各々を吐出させる為の記録ヘッドを一体的に備えた記録ユニット、具体的には、例えば、図 1 7 に示すように、液体組成物を収容部 1 7 0 1 L に、該ブラックインクを収容部 1 7 0 1 B k に、又、イエロー、シアン及びマゼンタのカラーインクを各々カラーインク収納部 1 7 0 1 Y、1 7 0 1 M 及び 1 7 0 1 C に収納し、更に、各々のインクを各々個別に吐出させることができるように、インク流路を分けて構成した記録ヘッド 1 7 0 3 を備えているような記録ユニット 1 7 0 1 挙げられる。

【 0 1 3 0 】

尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインク及び液体組成物に熱

エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、その他、圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【0 1 3 1】

さて、本発明のインクジェット画像形成方法を実施する場合には、例えば、前記図 3 に示した記録ヘッドを 5 つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図 7 は、その一例である。8 1、8 2、8 3、8 4 は、夫々、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色の記録インクを吐出するための記録ヘッドである。又、8 5 は、本発明で使用する液体組成物を吐出させるためのヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。又、本発明で使用する液体組成物は、各色の記録インクを吐出に先立ち、例えば、少なくとも各色の記録インクが記録紙に付着する部分に予め付着させておく。図 7 では記録ヘッドを 5 つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図 8 に示したように、1 つの記録ヘッドでイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック及び無色の液体組成物を液流路を分けて行うのも好ましい。勿論、液体組成物とインクの記録順が上記した順序とは逆になるようなヘッドの配置をとってもよい。

【0 1 3 2】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部及び%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

又、文中のゼータ電位は、微粒子の固形分濃度が 0. 1 % になるよう液体組成物をイオン交換水で分散させた後に、ゼータ電位測定機（ブルックヘブン社製、B I - Z E T A p l u s、液温 2 0 ℃、アクリルセル使用）で測定した値である。p H は、作成した液体組成物に対し、液温 2 5 ℃で p H メーター計（堀場製作所（株）製、カスタニー p H メーター D - 1 4）を用いて測定した。微粒子の平均粒子直径は、微粒子の固形分濃度を 0. 1 % になるよう液体組成物をイオン交換水で分散させた後に、動的光散乱法粒度分布計（ブルックヘブン社製、B I - 9 0、液温 2 0 ℃、アクリルセル使用）を用いて測定した。

【0 1 3 3】

先ず、本発明で使用する液体組成物の作製について説明する。

以下に示す各成分を混合溶解した後、ポアサイズが $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター（商品名、フロロポアフィルター、住友電工（株）製）にて加圧濾過し、本発明の液体組成物A、B、C、D及びFを得た。

＜液体組成物Aの組成＞

・グリセリン	7. 5重量%
・ジエチレングリコール	7. 5重量%
・アルミナ水和物（平均粒子直径： $0. 17\mu\text{m}$ ）	10. 0重量%
・硝酸	0. 2重量%
・水	74. 8重量%

【0 1 3 4】

ここで、上記で用いたアルミナ水和物は、下記合成方法により得た。

（アルミナ水和物の合成例）

米国特許明細書第4 2 4 2 2 7 1号に記載の方法でアルミニウムドデキシドを製造した。次に、米国特許明細書第4 2 0 2 8 7 0号に記載された方法で、前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物の固形分が7. 9重量%になるまで水を加えた。アルミナスラリーのpHは9. 3であった。3. 9%の硝酸溶液を加えてpHを調整し、コロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを 83°C でスプレードライすることによってアルミナ水和物を作製した。このアルミナ水和物は水中で表面がプラスに帯電し、カチオン性を示す。

【0 1 3 5】

上記で得られた液体組成物AのpHは3. 5であり、ゼータ電位は $+39\text{mV}$ であった。又、インクタンクに液体組成物Aを充填し、 60°C ／Dry 1ヶ月の保存試験を行った後もインクタンク内に沈降物は見られず、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。

【0 1 3 6】

＜液体組成物Bの組成＞

・グリセリン	7. 5 重量%
・ジエチレングリコール	7. 5 重量%
・コロイダルシリカ（平均粒子直径：0. 0 2 μ m、商品名：スノーテックス A K、日産化学工業（株）製）	1 0. 0 重量%
・硝酸	0. 6 重量%
・水	7 4. 4 重量%

ここで、上記コロイダルシリカは、表面にカチオン処理を施したもので、水中でカチオン性を示す。

【0 1 3 7】

上記で得られた液体組成物 B の p H は 3. 8 であり、ゼータ電位は + 6 8 m V であった。又、インクタンクに液体組成物 B を充填し、6 0 $^{\circ}$ C / D r y 1 ヶ月の保存試験を行った後もインクタンク内に沈降物は見られず、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。

【0 1 3 8】

<液体組成物 C の組成>

・グリセリン	7. 5 重量%
・ジエチレングリコール	7. 5 重量%
・コロイダルジルコニア（平均粒子直径：0. 1 0 μ m、商品名：Z r O ₂ ソル 第一稀元素化学工業（株）製）	1 0. 0 重量%
・硝酸	0. 6 重量%
・水	7 4. 4 重量%

ここで、上記ジルコニアは、水中で表面がプラスに帯電し、カチオン性を示す。

【0 1 3 9】

上記で得られた液体組成物 C の p H は 3. 1 であり、ゼータ電位は + 8 2 m V であった。又、インクタンクに液体組成物 C を充填し、6 0 $^{\circ}$ C / D r y 1 ヶ月の保存試験を行った後もインクタンク内に沈降物は見られず、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。

【0 1 4 0】

＜液体組成物Dの組成＞

下記に示す各成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズが $0.45\mu\text{m}$ のフロロポアフィルター（商品名：住友電工（株）製）にて加圧濾過し、比較例の液体組成物Dとする。

・グリセリン	6 部
・チオジグリコール	5 部
・ポリアリルアミン塩酸塩	4 部
・塩化ベンザルコニウム（カチオンG 5 0、三洋化成製）	0. 5 部
・水	8 4. 5 部

【0 1 4 1】

＜液体組成物Eの組成＞

下記に示す各成分を 60°C 水浴中で混合し、1時間超音波攪拌及び分散し、比較例の液体組成物Eとした。

・ニッペマイクロジェルE-3 1 0 1（アニオン性微粒子、日本ペイント製、スチレンアクリル共重合体、粒径約 $0.3\mu\text{m}$ 、19. 7%水分散体）	5 部
・グリセリン	1 0 部
・エチルアルコール	3. 5 部
・ポリビニルアルコール PVA 1 1 7（クラレ製）	0. 5 部
・水	8 1 部

【0 1 4 2】

次に、本発明の実施例及び比較例で使用するインク1、2、3及び4の作製について説明する。

＜インク1の作製（アニオン性染料）＞

下記に示す各成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズが $0.45\mu\text{m}$ のフロロポアフィルター（商品名：住友電工（株）製）にて加圧濾過し、本発明で使用するマゼンタ染料インクM1を得た。

（マゼンタインクM1）

・Projet Fast Magenta 2（Zeneca社製）	3 部
・グリセリン	7 部

・ 尿素	7 部
・ アセチレノール E H (川研ケミカルス社製)	0. 2 部
・ イソプロピルアルコール	4 部
・ 水	7 8. 8 部

【 0 1 4 3 】

< インク 2 の作製 (アニオン性自己分散型顔料) >

(顔料分散液の作製)

市販の酸性カーボンブラック「MA-77」(pH 3. 0、三菱化成社製) 300 g を水 1000 ml によく混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度 12%) 450 g を滴下して、100~105℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙 No. 2 (アドバンティス社製) で濾過し、顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを水 3000 ml に再分散し、電導度 0. 2 μ s まで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液 (pH 8~10) を顔料濃度 10 重量%に濃縮した。以上の方法で、表面に親水性の-COO⁻基が直接結合し、アニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液 2 を得た。

【 0 1 4 4 】

(インクの作製)

下記に示す各成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズが 3. 0 μ m のマイクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、本発明におけるブラック顔料インク B k 2 を得、この記録液をインクサブセット 2 とする。

ブラックインク B k 2

・ 顔料分散液 2	3 0. 0 部
・ トリメチロールプロパン	6. 0 部
・ グリセリン	6. 0 部
・ エチレングリコール	6. 0 部
・ イオン交換水	5 2. 0 部

【 0 1 4 5 】

< インク 3 ①及びインク 3 ②の作製 >

インク 3 ① (顔料系)

下記に示すようにして顔料分散液 3 - 2 を作成後、これを用いて本発明で使用するイエロー顔料インク Y 3 を得た。

(顔料分散液 3 - 1 の作製)

- ・ スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体 (酸価 1 4 0、重量平均分子量 5, 0 0 0) 1. 5 部
- ・ モノエタノールアミン 1. 0 部
- ・ ジエチレングリコール 5. 0 部
- ・ イオン交換水 8 1. 5 部

【 0 1 4 6 】

上記成分を混合し、ウォーターバスで 7 0 ° C に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたピグメントイエロー 1 0 部、イソプロピルアルコール 1 部を加え、3 0 分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

- ・ 分散機：サンドグラインダー (五十嵐機械製)
- ・ 粉碎メディア：ジルコニウムビーズ、1 m m 径
- ・ 粉碎メディアの充填率：5 0 % (体積比)
- ・ 粉碎時間：3 時間

更に、遠心分離処理 (1 2, 0 0 0 r p m.、2 0 分間) を行い、粗大粒子を除去して分散液 3 - 1 とした。

【 0 1 4 7 】

(インクの作製)

上記の分散液 3 - 1 を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製し、これをイエロー顔料インク Y 3 とした。

- ・ 上記顔料分散液 3 - 1 3 0. 0 部
- ・ グリセリン 1 0. 0 部
- ・ エチレングリコール 5. 0 部
- ・ N - メチルピロリドン 5. 0 部
- ・ エチルアルコール 2. 0 部

・イオン交換水 4 8 . 0 部

【 0 1 4 8 】

インク 3 ② (水不溶性染料+アニオン性分散体)

(水不溶性染料分散液 3 - 2 の作製)

・ C . I . ディスパーズレッド 1 5 8 ウエットケーキ 2 4 . 0 部
 ・ スチレン-アクリル酸-エチルアクリレート (酸価 2 5 0、重量平均分子
 量 = 1 3 , 0 0 0、固形分 2 0 重量%) 2 0 . 0 部
 ・ イソプロピルアルコール 1 0 . 0 部
 ・ イオン交換水 1 4 6 . 0 部

これらの材料をバッチ式縦型サンドミル (アイメックス社製) に仕込み、1 m m 径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ 3 時間分散処理を行った。分散後、平均粒径 1 2 0 μ m、固形分 1 5 % の分散液 3 - 2 を得た。

【 0 1 4 9 】

(インクの作製)

上記の分散液 3 - 2 を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、水不溶性染料を含有するインクを作製し、これを水不溶性染料インク 3 ②とした。

・ 上記分散液 3 - 2 4 0 . 0 部
 ・ チオジグリコール 1 6 . 0 部
 ・ ジエチレングリコール 6 . 0 部
 ・ イオン交換水 4 8 . 0 部

【 0 1 5 0 】

<インク 4 (顔料+ノニオン分散剤+アニオン性化合物) の作製>

下記に示すようにして顔料分散液 4 を作成後、これを用いて本発明で使用するシアン顔料インク C 4 を得た。

(顔料分散液 4 の作製)

・ ポリビニルピロリドン 2 . 0 部
 ・ ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル 3 . 0 部
 ・ トリエタノールアミン 5 . 0 部
 ・ イオン交換水 9 0 . 0 部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたピグメントブルー15を10部、イソプロピルアルコール1部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

- ・分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
- ・粉碎メディア：ジルコニウムビーズ、1mm径
- ・粉碎メディアの充填率：50%（体積比）
- ・粉碎時間：3時間

更に、遠心分離処理（12,000rpm、20分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液4とした。

【0151】

（インクの作製）

上記の分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製し、これをシアンインクC4とした。

・ 上記顔料分散液 4	30.0部
・ グリセリン	10.0部
・ 尿素	5.0部
・ 2-ピロリドン	5.0部
・ エチルアルコール	2.0部
・ ポリアクリル酸	1.5部
・ イオン交換水	46.5部

【0152】

〔実施例1～9、及び比較例1～14〕

上記のようにして得られた液体組成物A～Eとインク1～4とを用いてインクセットを構成し、数種類の普通紙（キヤノン製PBペーパー、キヤノン製EW-500、ゼロックス社製XX4024、及びブローバーボンド社製Plover Bond）に記録を行い、実施例1～9及び比較例1～12の記録画像を得た。又、インク1～4を用いて、インクジェット用コート紙（商品名：カラーBJ用紙LC-101及び高品位専用紙HR-101、キヤノン（株）製）に記録を行

い、比較例 1 3 及び 1 4 の記録画像を得た。各記録条件を表 1 に示した。

【0 1 5 3】

使用したインクジェット記録装置としては、図 4 に示したのと同様の記録装置を用い、図 8 に示した 5 つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物を先うちして先ず記録紙上に付着させ、その後、インクを付着させた。具体的には、印字領域を 3 回の走査で印字する 3 パスファイン印字を行なった。このとき液体組成物は、各パス毎に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのいずれかのインクが印字される画素位置に印字を行なった。即ち、各パス毎のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの印字データの論理和を液体組成物の印字データとして用いた。尚、ファイン印字時のファインマスクの種類には特に制限はなく、公知の技術が利用可能であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

【0 1 5 4】

又、ここで用いた記録ヘッドは、600 dpi の記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数 9.6 kHz とした。600 dpi のヘッドを使用したときの 1 ドットあたりの吐出量はイエロー、マゼンタ、シアンインク及び液体組成物については夫々 15 ng、ブラックインクについては 1 ドットあたり 30 ng のヘッドを使用した。

得られた記録画像を構成する、各画素の辺縁部及び中心部における液体組成物中の化合物に対する色材の割合を以下の条件にて確認した。

【0 1 5 5】

(記録画素における色材比測定)

プリンターを用いて、表 1 に記載した条件で各液体組成物及び各インクのベタ画像を印字した後、印字部の記録画素を走査型電子顕微鏡 SEM 及び X 線マイクロ分析 XMA を用いて元素分析を行った。この時、値にばらつきが生じるため、夫々数箇所の測定を行った。尚、XMA は、深さ方向に数 μm のオーダーで元素分析ができる装置であり、表面の局所的な元素分析に適している。又、加速電圧は、測定する元素によって変える必要があり、夫々元素に応じて適した値に設定した。評価基準を以下に示す。

【 0 1 5 6 】

- A : 画素の辺縁部における液体組成物 A ~ E 中の化合物に由来する元素に対するインク 1 ~ 4 中の色材に由来する元素の割合が、画素の中心部におけるそれと比較して大きい。
- B : 画素の辺縁部における液体組成物 A ~ E 中の化合物に由来する元素に対するインク 1 ~ 4 中の色材のに由来する元素割合が、画素の中心部におけるそれと比較して同程度である。
- C : 画素の辺縁部における液体組成物 A ~ E 中の化合物に由来する元素に対するインク 1 ~ 4 中の色材のに由来する元素割合が、画素の中心部におけるそれと比較して小さい。

【 0 1 5 7 】

表 1

	液体組成物	インク	被記録媒体	色材比
実施例 1	A	1	KG 紙	A
実施例 2	A	2	"	A
実施例 3	A	3 ①	"	A
実施例 4	A	3 ②	"	A
実施例 5	A	4	"	A
実施例 6	B	1	"	A
実施例 7	B	3	"	A
実施例 8	C	1	"	A
実施例 9	C	3	"	A
比較例 1	D (微粒子なし)	1	"	C
比較例 2	D	2	"	C
比較例 3	D	3 ①	"	C
比較例 4	D	3 ②	"	C
比較例 5	D	4	"	C
比較例 6	E	1	"	B
比較例 7	E	3	"	B
比較例 8	なし	1	"	—
比較例 9	なし	2	"	—
比較例 10	なし	3 ①	"	—
比較例 11	なし	3 ②	"	—
比較例 12	なし	4	"	—
比較例 13	なし	1	LC - 101	B
比較例 14	なし	1	HR - 101	B

【 0 1 5 8 】

(評価方法及び評価基準)

実施例 1 ～ 実施例 9 及び比較例 1 ～ 比較例 1 4 で得られた夫々の記録画像につ

いて、下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 5 9 】

表 2

	発色性	均一性	スジムラ	擦過性	風合い	彩度
実施例 1	AA	A	A	A	A	71
実施例 2	AA	A	A	A	A	—
実施例 3	AA	A	A	A	A	80
実施例 4	B	A	A	A	A	—
実施例 5	AA	A	A	A	A	50
実施例 6	A	A	A	A	A	68
実施例 7	A	A	A	A	A	75
実施例 8	A	A	A	A	A	67
実施例 9	A	A	A	A	A	75
比較例 1	B	B	B	B	A	—
比較例 2	B	B	B	B	A	—
比較例 3	B	B	B	B	A	—
比較例 4	B	B	B	B	A	—
比較例 5	B	B	B	B	A	—
比較例 6	B	B	B	B	A	—
比較例 7	A	B	B	B	A	—
比較例 8	B	C	B	A	A	62
比較例 9	B	B	A	B	A	—
比較例 10	B	C	A	C	A	70
比較例 11	B	C	A	C	A	—
比較例 12	B	C	A	C	A	40
比較例 13	A	A	A	A	B	65
比較例 14	AA	A	A	A	B	70

【 0 1 6 0 】

(記録画像の評価方法)

(1) 発色性

プリンタを用いて各実施例及び比較例に対応するベタパッチを印字し、それらのカラーチャートを測色した。色材がカラーのものは彩度を、色材が無彩色のものは光学濃度を測定し、発色性の評価として比較した。その際、印字は同一条件とし、測色は印字後 24 時間経過後、G R E T A G スペクトロリノで光源：D 5 0、視野：2° の条件で測定した。評価基準を以下に示す。インクのための印字に対しての彩度及び濃度の比を各被記録媒体毎に算出し、その平均値を評価基準とした。

A A：色域体積比が 1. 2 0 倍以上

A：色域体積比が 1. 0 6 ~ 1. 2 0 倍

B：色域体積比が 1. 0 ~ 1. 0 6 倍

C：色域体積比が 1. 0 倍未満

【0 1 6 1】

又、カラーの色材を用いたものについて、その彩度を示した。

【数 2】

ここで彩度は、

$$\sqrt{(a^* \times a^* + b^* \times b^*)}$$

で表される（ただし a^* 、 b^* は C I E - L $a^* b^*$ 空間の値）を各実施例及び比較例で複数の普通紙の結果の中で最も低いものを示した。

【0 1 6 2】

(2) 均一性

プリンターを用いて、インクのベタ画像を印字した後、目視にて白モヤと色ムラに関して色の均一性を評価した。評価基準は、以下の通りである。

A：白モヤや色ムラはほとんど発生しない。

B：若干紙の繊維に沿って白モヤや色ムラが見えるが、実質上問題のないレベルである。

C：紙の繊維に沿って著しく白モヤや色ムラが見える。

【0 1 6 3】

(3) スジムラ

プリンターを用いて、インクのベタ画像を印字した後、目視にてスジムラを評

価した。評価基準は、以下の通りである。

A：スジムラはほとんど発生しない。

B：若干ヘッドスキャン毎のスジムラが見えるが、実質上問題のないレベルである。

C：著しくヘッドスキャン毎の白いスジムラが見える。

【0 1 6 4】

(4) 擦過性

プリンターを用いて、インクのベタ画像を印字した。印字して16時間後、印字部の上にシルボン紙を重ね、更にその上に3.5cm×3.5cmの分銅を載せ、40g/cm³の圧力をかけながら15cm/secの速度でシルボン紙を引張って印字部の擦過性を評価した。評価基準は以下の通りである。

A：インク落ちはほとんど発生しない。

B：若干インクがシルボン紙に付着するが、印字部の色落ちは目立つレベルではない。

C：インクがシルボン紙に多く付着し、明確に印字部の色落ちが生じる。

【0 1 6 5】

(5) 風合い

プリンターを用いて、インクのベタ画像を印字した後、目視にて記録媒体の風合いを評価した。評価基準は、以下の通りである。

A：印字部及び未印字部ともに違和感がなく普通紙のような風合いを持っている。

B：印字部と未印字部で風合いが異なる、又は記録媒体全体が普通紙の風合いと大きく異なる。

【0 1 6 6】

<インク5（アニオン性染料）の作製>

下記に示す各成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズが0.45μmのフロロポアフィルター（商品名：住友電工（株）製）にて加圧濾過し、本発明におけるシアン染料インクC5を得た。

・C. I. ダイレクトブルー199

3部

・ エチレングリコール	7 部
・ ジエチレングリコール	1 0 部
・ アセチレノール E H (川研ケミカルス社製)	0. 3 部
・ 水	7 9. 7 部

【 0 1 6 7 】

(実施例 1 0)

上記で作製したインク 5 と液体組成物 A とを用いて、印字を行った。印字条件は前述した実施例 1 と同様である。

【 0 1 6 8 】

(記録媒体の色材量の観察)

実施例 1 0 の記録画像における、着色部の端部の元素分析を XMA で行った。まず、被記録媒体の未印字部において、被記録媒体の表面に存在する元素（この場合はカルシウム）に対する、液体組成物中の化合物に由来する元素（この場合はアルミニウム）の相対量及びインク中の色材に由来する元素（この場合は銅）の相対量を求めた。

尚、これら検出元素は、被記録媒体、化合物、色材に応じて適宜対応する元素に変える必要がある。この後、着色部の端部において、元素分析を行い、同様にカルシウム元素に対するアルミニウム及び銅の相対量を求め、先に求めた未印字部との差より、各元素の存在量を算出し、夫々比記録媒体上の化合物の量及び色材の量とした。評価基準を以下に示す。

A：着色部の端部における色材の量が、化合物の量よりも多い部分を有する。

B：着色部の端部における色材の量が、化合物の量よりも多い部分を有しない。

【 0 1 6 9 】

上記の実施例 1 0 に関して、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 1 4 と同様の評価方法及び評価基準で評価を行った。結果を表 3 に示す。

【表 3】

表 3

	発色性	均一性	スジムラ	擦過性	風合い
実施例 10	AA	A	A	A	A

【 0 1 7 0 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、特に、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行った場合に、普通紙の風合いを残しながらインクジェット用コート紙並みの優れた発色性と色の均一性が得られ、且つベタ画像部のスジムラが少なく、印字部の擦過性に優れたインクジェット記録画像が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図 2】

インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図 3】

インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図 4】

インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図 5】

インクカートリッジの縦断面図である。

【図 6】

記録ユニットの斜視図である。

【図 7】

本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録ユニットを示した斜視図である。

【図 8】

本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

【図 9】

コート紙にインクジェット記録を行なったときの着色部の状態を説明する模式的断面図である。

【図 1 0】

2 液系インクジェット記録の説明図である。

【図 1 1】

本発明にかかるインクジェット画像の着色部の状態を説明する模式的断面図である。

【図 1 2】

本発明にかかるインクジェット記録画像の着色部の形成工程を示す概略工程図である。

【図 1 3】

本発明にかかるインクセットを構成するインク及び液体組成物が被記録媒体上で互いに混合されるときに現象を説明する概略図である。

【図 1 4】

本発明にかかるインクセットを構成するインク及び液体組成物が被記録媒体上で互いに接するように付与されたときの着色部近傍の状態を説明する概略平面図である。

【図 1 5】

本発明にかかるインクタンクの平面図である。

【図 1 6】

図 1 5 のインクタンクが、記録ヘッドに装着された状態を示す概略図である。

【図 1 7】

本発明にかかるインクカートリッジの概略斜視図である。

【符号の説明】

1 3 : ヘッド

1 4 : 溝

1 5 : 発熱ヘッド

1 6 : 保護膜

1 7 - 1 : アルミニウム電極

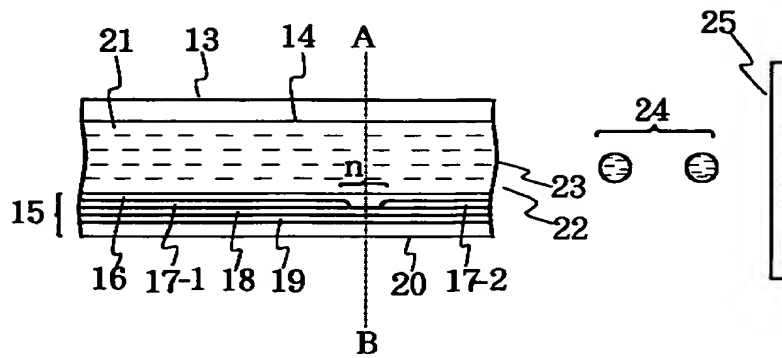
- 1 7 - 2 : アルミニウム電極
- 1 8 : 発熱抵抗体層
- 1 9 : 蓄熱層
- 2 0 : 基板
- 2 1 : インク
- 2 2 : 吐出オリフィス
- 2 3 : メスニカス
- 2 4 : インク小滴
- 2 5 : 被記録材
- 2 6 : マルチ溝
- 2 7 : ガラス板
- 2 8 : 発熱ヘッド
- 4 0 : インク袋
- 4 2 : 栓
- 4 4 : インク吸収体
- 4 5 : インクカートリッジ
- 5 1 : 給紙部
- 5 2 : 紙送りローラ
- 5 3 : 排紙ローラ
- 6 1 : ブレード
- 6 2 : キャップ
- 6 3 : インク吸収体
- 6 4 : ヘッド回復部
- 6 5 : 記録ヘッド
- 6 6 : キャリッジ
- 6 7 : ガイド軸
- 6 8 : モータ
- 6 9 : ベルト
- 7 0 : 記録ユニット

7 1 : ヘッド部
7 2 : 大気連通孔
8 1 ~ 8 4 : 記録ヘッド
8 5 : 液体組成物吐出ヘッド
9 0 1 : 基紙
9 0 3 : インク受容層
9 0 5 : 多孔質微粒子
9 0 7 : 接着剤
9 0 9 : インク浸透部
1 0 0 1 : 液体組成物
1 0 0 3 : 被記録媒体
1 0 0 5 : アニオンインク
1 0 0 7 : インクと液体組成物の凝集部
1 0 0 9 : 水性媒体の浸透先端
I : 着色部
I M : 主画像部
I S : 主画像部の周辺部
1 1 0 1 : 被記録媒体
1 1 0 2 : 繊維間の空隙
1 1 0 3 : 微粒子
1 1 0 5 : 色材
1 1 0 7 : 色材の単分子状態を保持した微粒子の凝集物
1 1 0 9 : 微粒子同士の凝集物
1 2 0 0 : 着色部
1 2 0 1 : インクと液体組成物の反応部
1 2 0 2 : インク流出部
1 2 0 3 : 被記録媒体
1 2 0 4 : 色材
1 2 0 5 : 繊維間の空隙

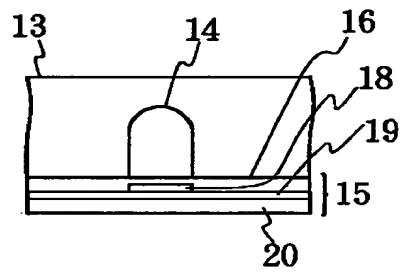
1 2 0 6 : 液体組成物
1 2 0 7 : 液溜り
1 2 0 9 : 微粒子
1 2 1 1 : 微粒子同士の凝集物
1 2 1 3 : インク
1 2 1 5 : 色材が吸着した微粒子同士の凝集物
1 3 0 1, 1 3 0 7 : 液体組成物
1 3 0 3, 1 3 0 5 : 水性インク
1 4 0 1 : インクと液体組成物の反応部
1 4 0 3 : インク流出部
1 4 0 5 : 液体組成物のみの領域
1 4 0 9 : インク
1 4 1 1 : 液溜り
1 5 0 1 : カートリッジ
1 5 0 3 : インク収容部
1 5 0 5 : 液体組成物収容部
1 6 0 1 : 記録ヘッド
1 7 0 1 B k : ブラックインク収容部
1 7 0 1 C : シアンインク収容部
1 7 0 1 M : マゼンタインク収容部
1 7 0 1 Y : イエローインク収容部
1 7 0 1 L : 液体組成物収容部
1 7 0 3 : 記録ヘッド

【書類名】 図面

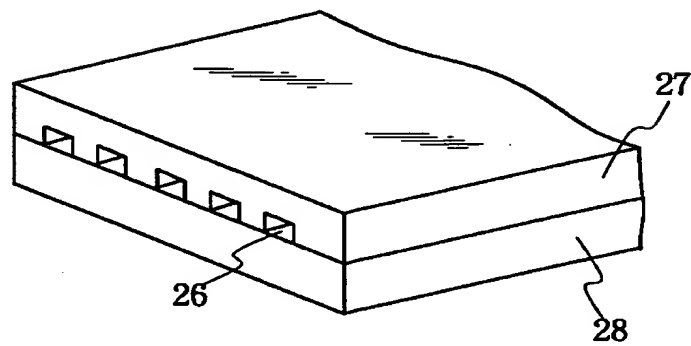
【図 1】



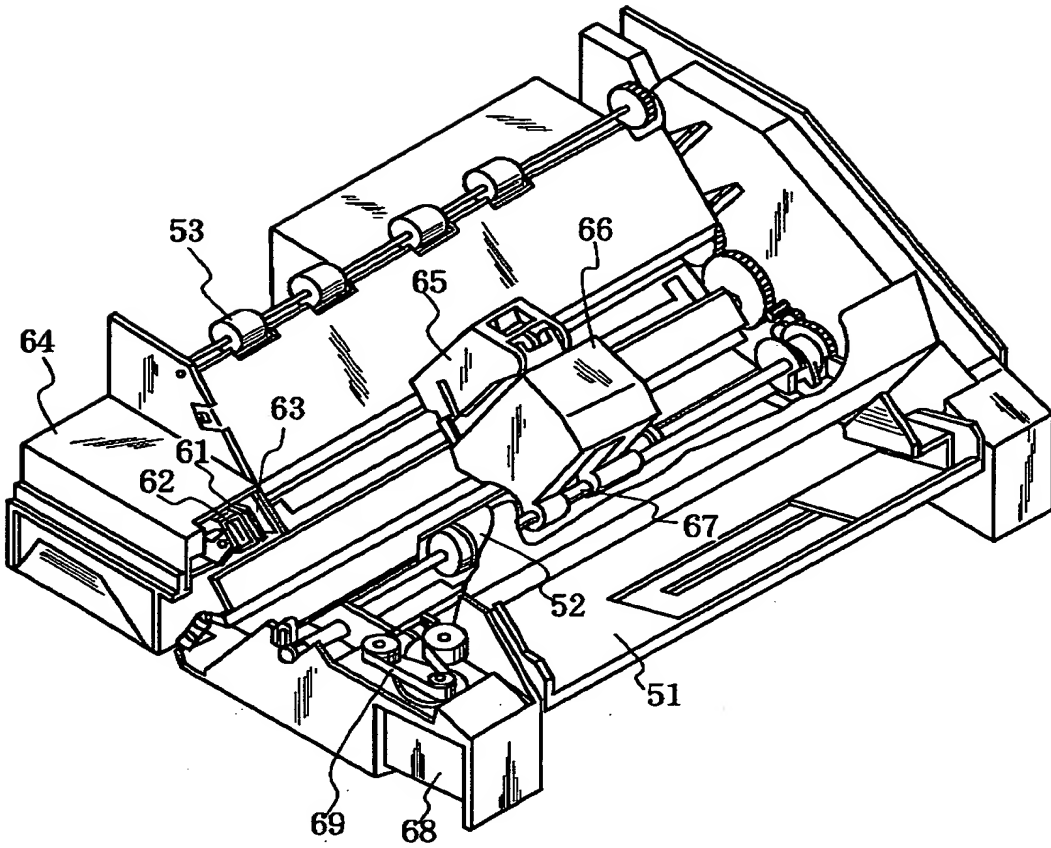
【図 2】



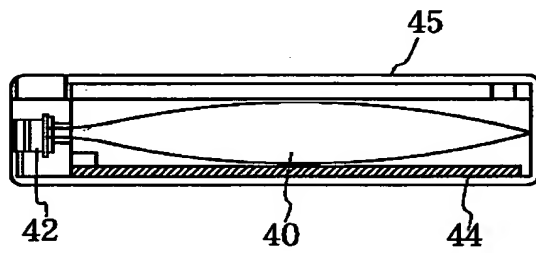
【図 3】



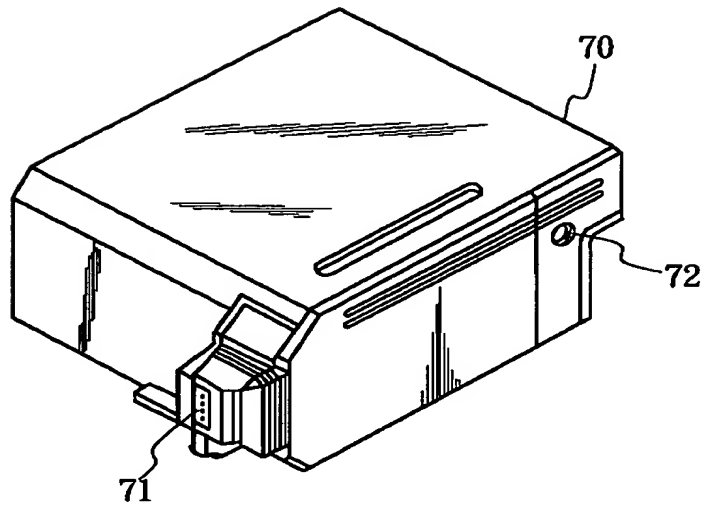
【図 4】



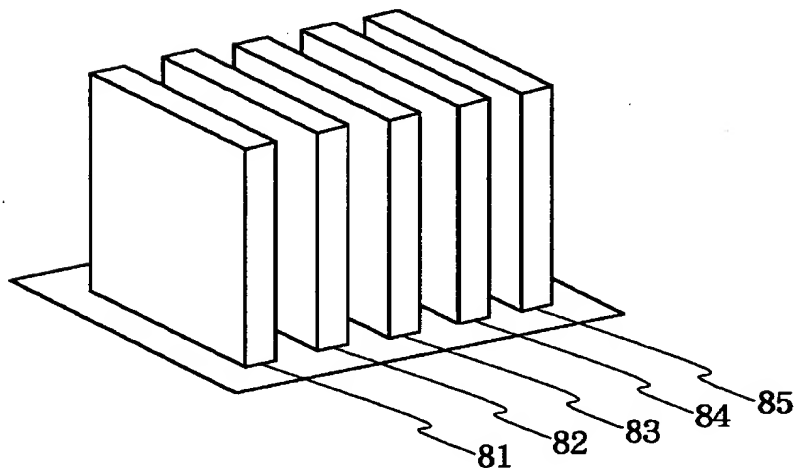
【図 5】



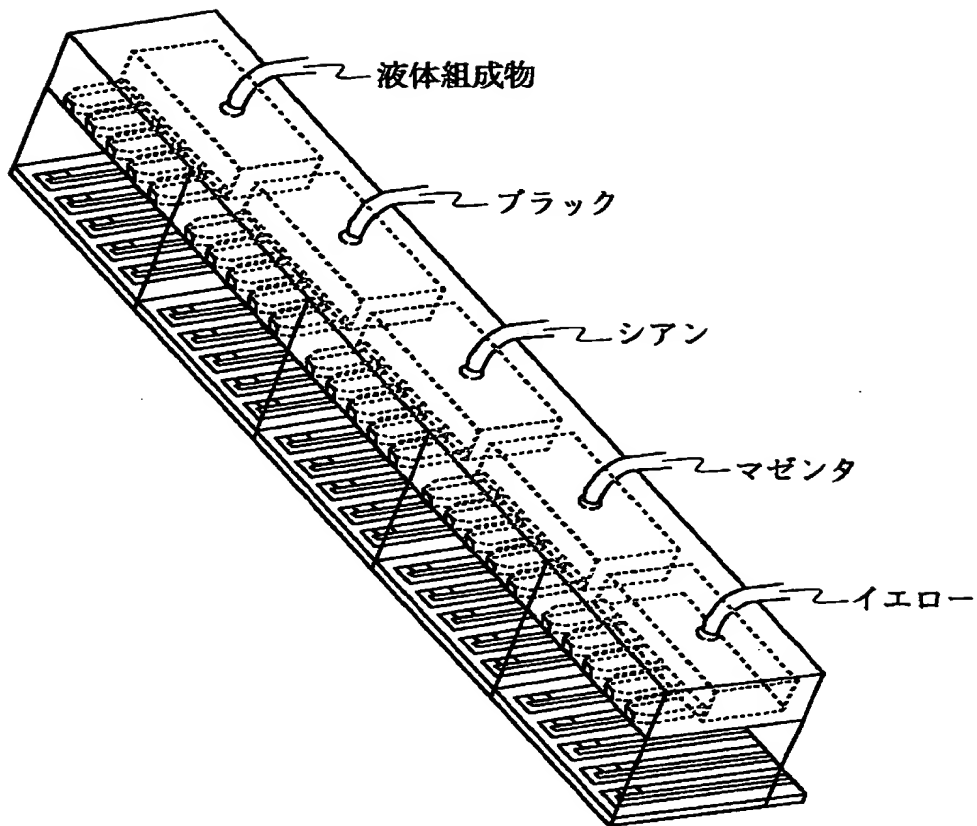
【図 6】



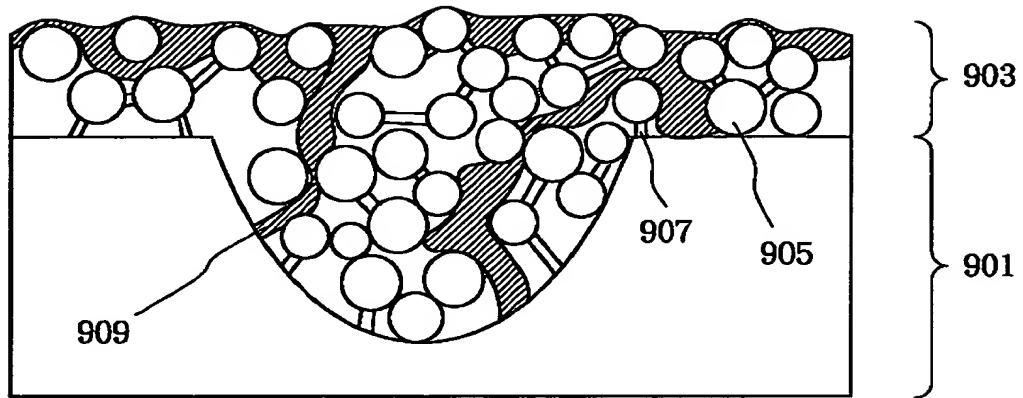
【図 7】



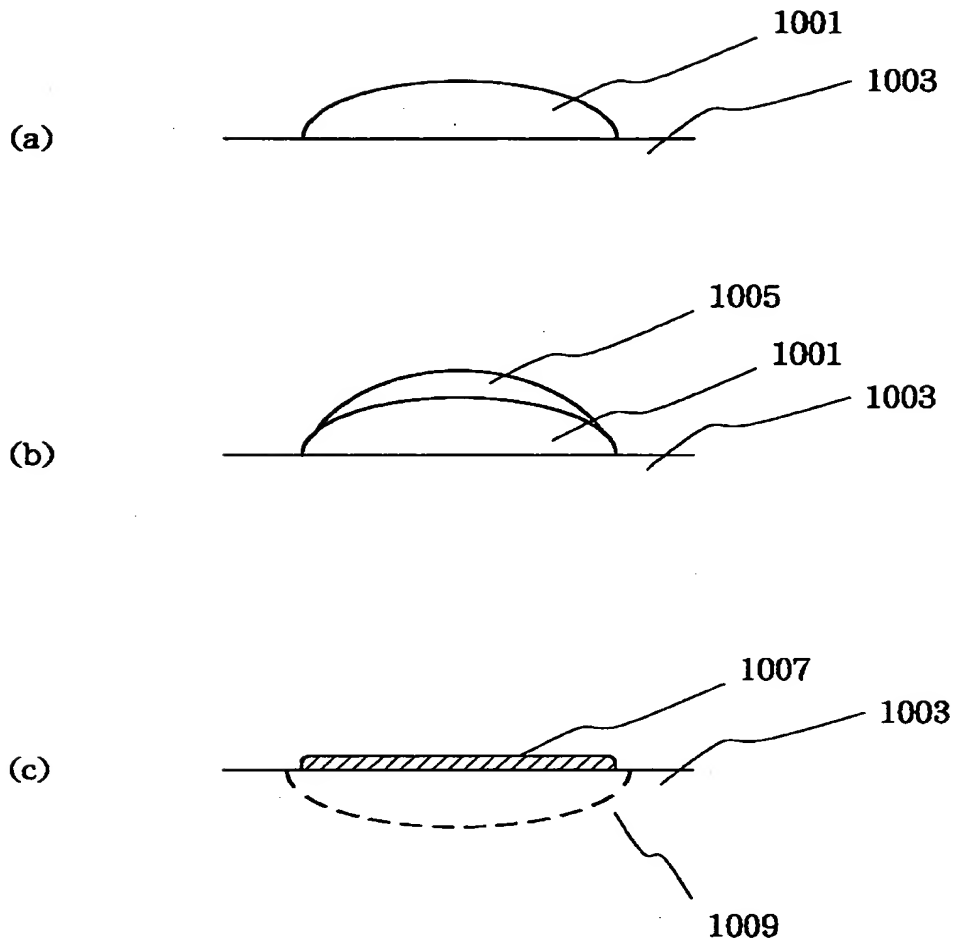
【図 8】



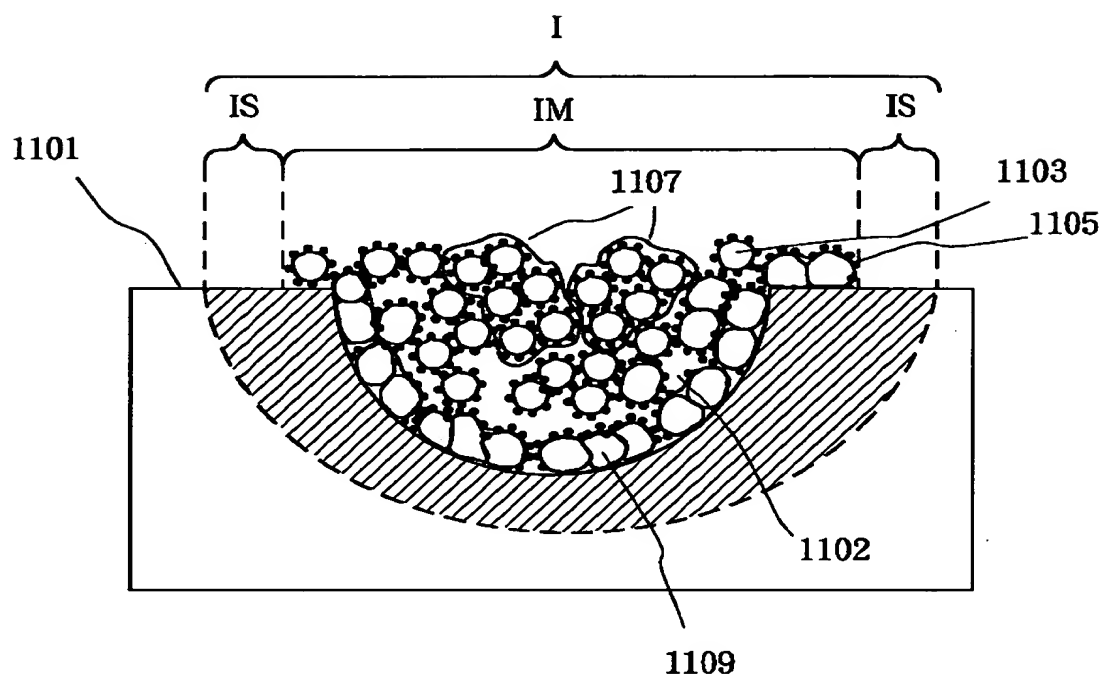
【図 9】



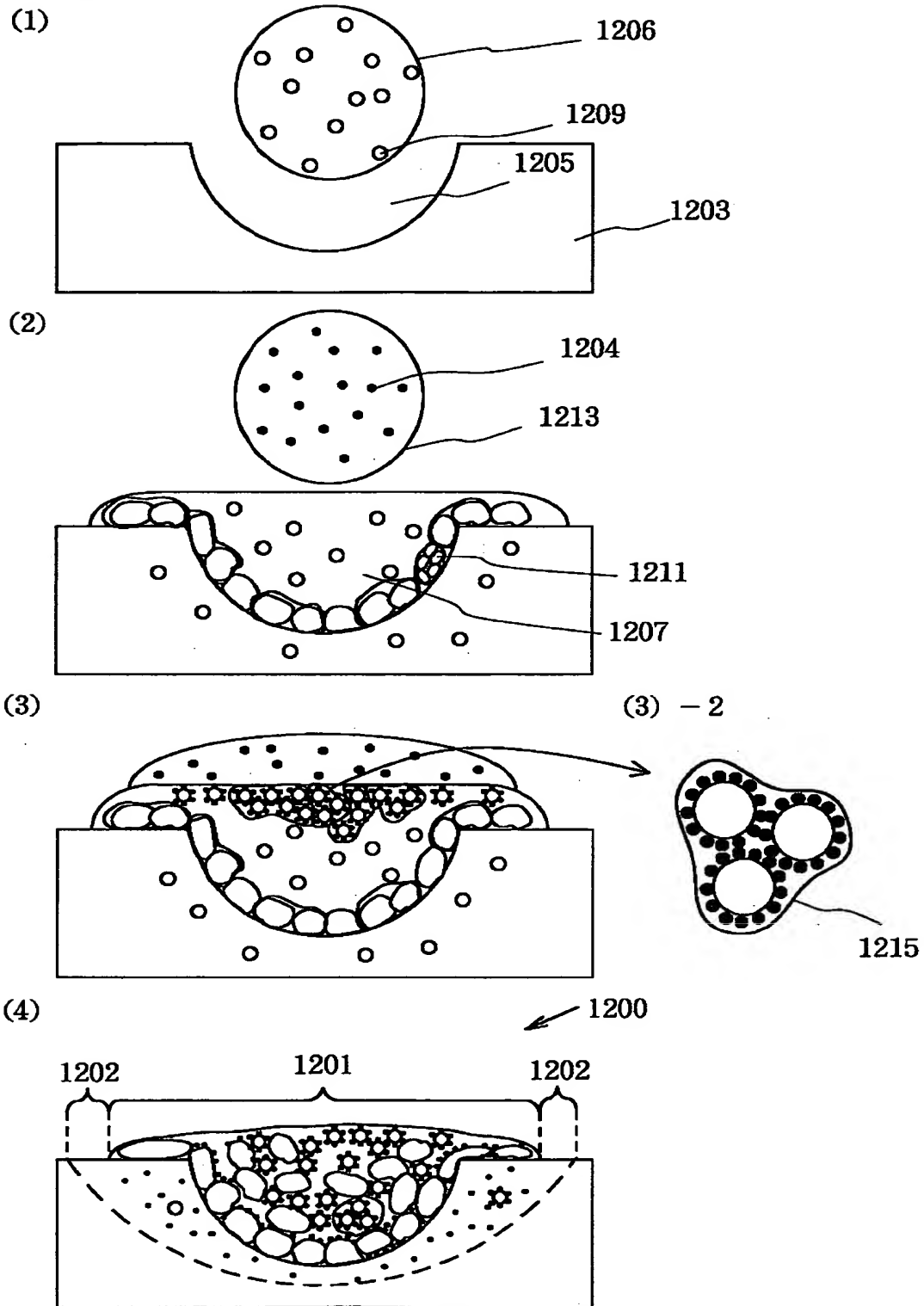
【図 1 0】



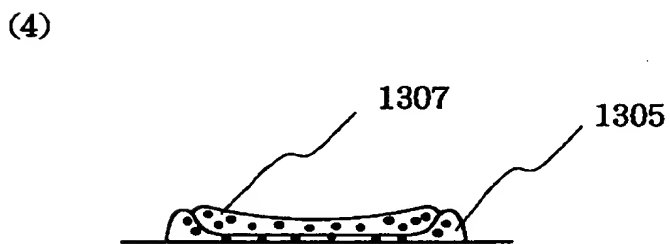
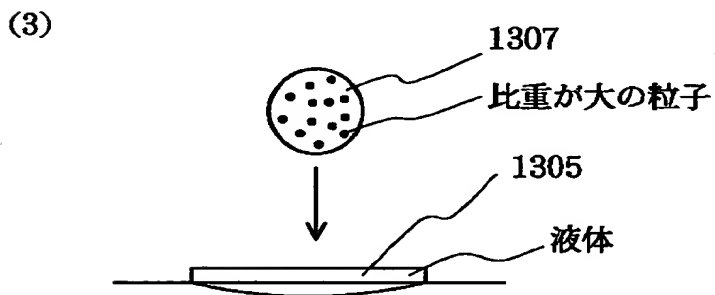
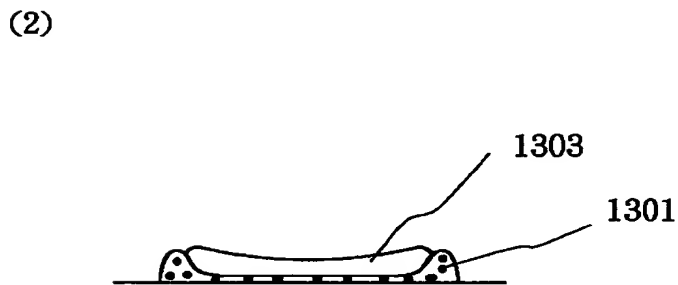
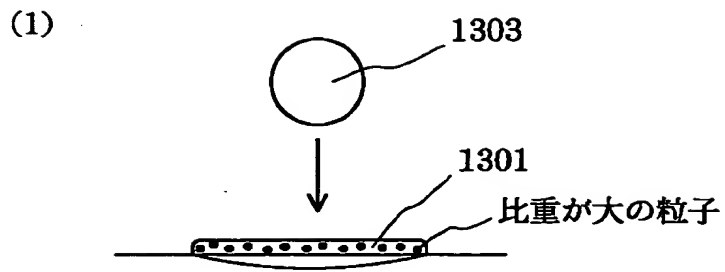
【図 1 1】



【図 1 2】



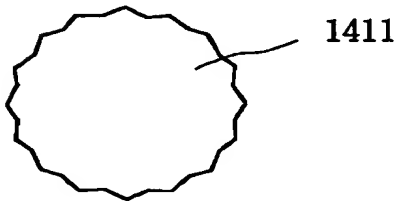
【図 1 3】



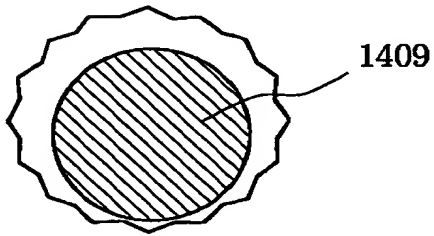
【図 1 4】

〔インクと液体組成物の
着弾位置がほぼ同じ場合〕

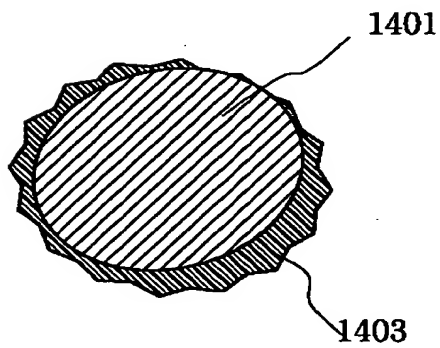
(1)



(2)

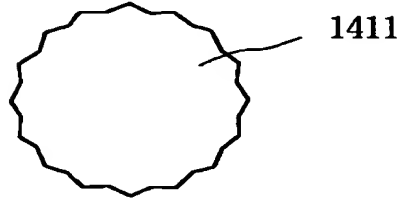


(3)

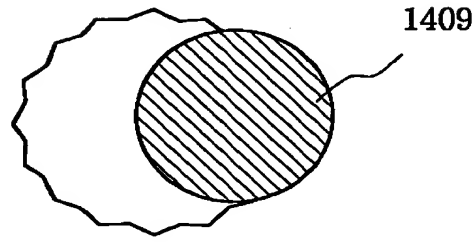


〔インクと液体組成物の
着弾位置がずれた場合〕

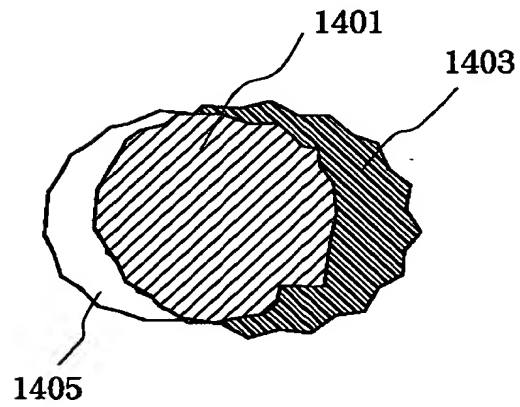
(4)



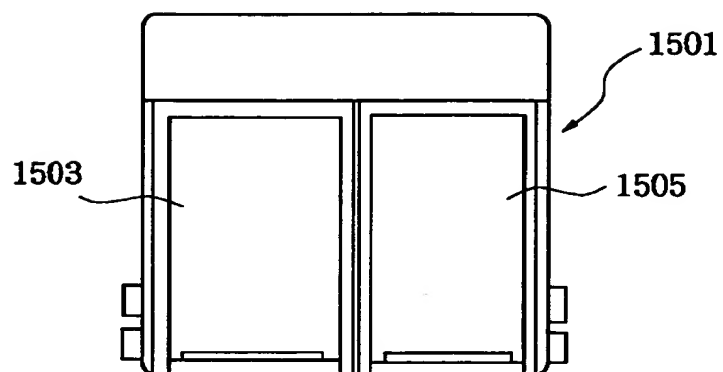
(5)



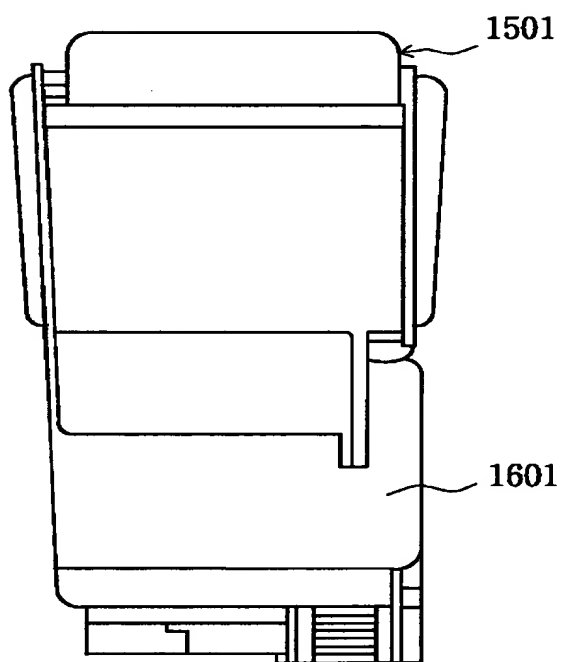
(6)



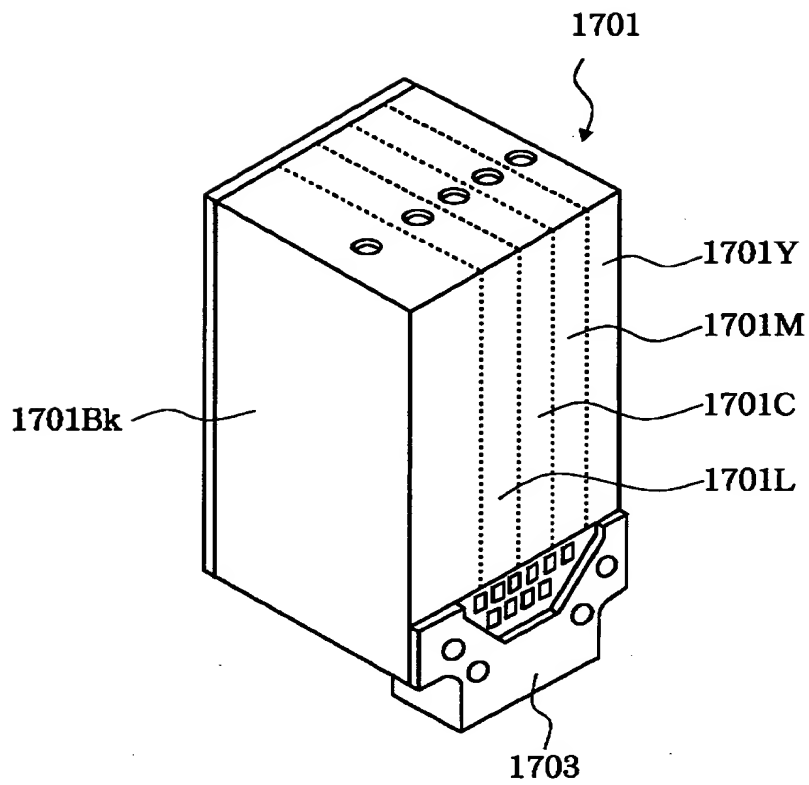
【図 1 5】



【図 1 6】



【図 1 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被記録媒体の質感を損なわず、白スジの発生を低減し、高濃度で高彩度を有する画像形成方法等の提供。

【解決手段】 色材を含むインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを、被記録媒体上で反応させる工程を含む画像形成方法であって、液体中の該色材と液体中の該微粒子とが液体中で反応する工程と、該色材がインク中の単分子状態を保持したまま該微粒子表面に吸着する工程と、該色材を表面に吸着した該微粒子同士が凝集を引き起こす工程とを有することを特徴とする画像形成方法、インクセット、記録画像、記録物、表面処理された物品および表面処理方法。

【選択図】 図 1 2

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成11年11月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第323241号

【補正をする者】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【その他】 発明者の氏名を「富岡 洋」とすべきところを「富岡
洋」とタイプミスしてしまいました。発明者の記載につ
いての誤記の訂正を致しますので、よろしくお願い申し
上げます。

【プルーフの要否】 要

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 市川 真紀子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 矢野 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 加藤 真夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 富岡 洋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 近藤 祐司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 倉林 豊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 小野 光洋

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年 特許願 第 3 2 3 2 4 1 号
受付番号	5 9 9 0 1 1 6 2 0 7 6
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6 9 9 6
作成日	平成 1 1 年 1 2 月 2 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】

000001007

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100077698

【住所又は居所】

東京都千代田区神田佐久間町三丁目 3 0 番地 ア

コスビル 2 0 1 号室 吉田特許事務所

【氏名又は名称】

吉田 勝広

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社